



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



n-TİPİ SnO₂ NANOFİBERLERİN ÜRETİMİ ve
FOTOKATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN
GELİŞTİRİLMESİ

Sami DURSUN

DOKTORA TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim
Dalı

Nisan-2021
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Sami DURSUN tarafından hazırlanan “n-Tipi SnO₂ Nanofiberlerin Üretimi ve Fotokatalitik Özelliklerinin Geliştirilmesi” adlı tez çalışması 29/04/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Abdullah ÖZTÜRK
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Böl., ODTÜ

.....

Danışman

Doç. Dr. Volkan KALEM
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Böl., KTÜN

.....

Üye

Prof. Dr. Mustafa Serdar KARAKAŞ
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Böl., KTÜN

.....

Üye

Doç. Dr. Elif EREN GÜLTEKİN
Uçak Gövde ve Motor Bakımı Böl., SÜ

.....

Üye

Dr. Öğr. Üyesi İlyas ŞAVKLIYILDIZ
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Böl., KTÜN

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Öğretim Elemanı Yetiştirme Programı tarafından 2017-ÖYP-043 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

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

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.

Sami DURSUN

Tarih: 29/04/2021

ÖZET

DOKTORA TEZİ

n-TİPİ SnO₂ NANOFİBERLERİN ÜRETİMİ VE FOTOKATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Sami DURSUN

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

**Danışman: Doç. Dr. Volkan KALEM
Eş Danışman: Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ
2021, 130 Sayfa**

Jüri

**Prof. Dr. Abdullah ÖZTÜRK
Prof. Dr. Mustafa Serdar KARAKAŞ
Doç. Dr. Elif EREN GÜLTEKİN
Doç. Dr. Volkan KALEM
Dr. Öğr. Üyesi İlyas ŞAVKLIYILDIZ**

Fotokataliz, atıksuların ve hava kirliliğinin de içinde bulunduğu birçok çevresel soruna çözüm olabilecek önemli teknolojilerden birisi olarak kabul edilmektedir. n-tipi yarı iletken kalay dioksit (SnO₂), yüksek oksidasyon özelliği sayesinde atıksulardaki organik kirleticilerin ve toksik kimyasalların giderilmesi gibi çeşitli fotokataliz uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında, yüksek yüzey alanı, ışık ile etkileşebilme ve yüksek yük taşıyabilme kabiliyeti gibi avantajlarından dolayı nanofiber formunda SnO₂ üretmek amacıyla elektro-eğirme yöntemi kullanılmış ve proses optimize edilmeye çalışılmıştır. Deneysel sonuçlar, farklı miktarlarda yapılan çalışmalar arasında 1,2 g Sn-kaynağı kullanımı ile elde edilen nanofiberlerin en uygun morfolojiye sahip olduğunu ortaya koymuştur.

SnO₂'nin yüksek fotokatalitik özellik göstermesini engelleyen geniş bant aralığına sahip oluşu, elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşme ve yük taşıyıcıların zayıf ayrılma eğilimleri gibi sınırlamaların giderilmesi de bu tez çalışmasındaki diğer hususlardır. Bu sınırlamaları ortadan kaldırmak için; dar bant aralığına sahip geleneksel yarı iletkenlerden biri olan CuO parçacıkları, p-tipi elektriksel iletkenlik ve yüksek optik geçirgenlik gösteren delafosit CuCrO₂ nanoparçacıkları ve son olarak da elektriksel kutuplanma özelliği sayesinde yük taşıyıcıların birbirinden ayrılmasını sağlayabilen perovskit PMN-PT (Pb(Mg,Nb)O₃-PbTiO₃) nanoparçacıkları üretilip, SnO₂ nanofiberleri üzerine dekore edilerek heteroyapılı fotokatalizörler elde edilmiştir. Hem SnO₂ nanofiberlerin hem de heteroyapılı malzemelerin yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özellikleri; XRD, SEM, TEM, XPS, UV-Vis ve Potansiyostat/Galvanostat elektrokimyasal sistemi kullanılarak incelenmiştir. Fotokatalitik aktivite, metilen mavisi (MM) boyası içeren atıksulardan boyanın giderim verimi ile belirlenmiştir. Heteroyapılı fotokatalizörlerdeki parçacıkların miktarındaki değişimin, fotokatalitik aktiviteye etkisi sistematik olarak çalışılmıştır. En yüksek fotokatalitik aktivite gösteren heteroyapıların sırasıyla ağırlıkça %0,35 CuO, %0,60 CuCrO₂ ve %1,75 PMN-PT içeren kompozisyonlar olduğu belirlenmiştir. Fotokataliz deneyleri, metilen mavisi (MM) boya moleküllerinin bozunmasının; ağırlıkça %0,35 CuO, 0,60 CuCrO₂ ve 1,75 PMN-PT dekore edilmiş SnO₂ nanofiberleri için, SnO₂ nanofiberleri ile kıyaslandığında sırasıyla %71, 41 ve 82 daha hızlı gerçekleştiğini göstermiştir. Tuzaklama deneyleri gerçekleştirilerek SnO₂ nanofiberlerinde ve heteroyapılı fotokatalizörlerde, fotokataliz sürecinde aktif rol oynayan bileşenin boşluklar olduğu, süperoksit ve hidroksil radikallerinin etkisinin kısıtlı kaldığı ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: SnO₂, CuO, CuCrO₂, PMN-PT, Fotokataliz, Heteroyapı, Elektro-eğirme yöntemi, Hidrotermal sentez

ABSTRACT

PhD THESIS

FABRICATION OF n-TYPE SnO₂ NANOFIBERS AND IMPROVEMENT OF THEIR PHOTOCATALYTIC PROPERTIES

Sami DURSUN

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

**Advisor: Assoc. Prof. Dr. Volkan KALEM
Co-Advisor: Assoc. Prof. Dr. Hasan AKYILDIZ
2021, 130 Pages**

Jury

**Prof. Dr. Abdullah ÖZTÜRK
Prof. Dr. Mustafa Serdar KARAKAŞ
Assoc. Prof. Dr. Elif EREN GÜLTEKİN
Assoc. Prof. Dr. Volkan KALEM
Asst. Prof. Dr. İlyas ŞAVKLIYILDIZ**

Photocatalysis is considered to be one of the important technologies that can be utilized in the solution of environmental problems such as wastewaters and air pollution. n-type semiconductor tin dioxide (SnO₂) is used in various photocatalysis-based applications like removal of toxic chemicals and organic pollutants from wastewater, thanks to its high oxidation capacity. In this thesis study, process optimization studies were carried out on SnO₂ nanofiber production using electrospinning method, since nanofiber form exhibits high surface area, high interaction with light and high electrical charge mobility. Experimental results indicated that among the varying amount of Sn-source, the nanofiber samples with 1.2 g source had the optimum morphological characteristics.

The photocatalytic behavior of SnO₂ suffers from (i) its wide band gap, (ii) high recombination rate of electron-hole pairs, and (iii) lack of mechanisms for the migration of charge carriers toward the semiconductor surface. Elimination of these limitations, and as a result improving the photocatalytic activity of SnO₂, is another aim of this study. For this purpose, SnO₂ nanofiber surfaces were decorated with particles of oxides, exhibiting different electronic properties, in order to obtain heterostructured photocatalysts. These oxides were (i) semiconductor CuO with narrow band gap, (ii) delafossite CuCrO₂ with p-type electrical conductivity and high optical transparency, and (iii) perovskite PMN-PT (Pb(Mg,Nb)O₃-PbTiO₃) with electrical polarization potential which in turn could effectively separate the charge carriers. Structural, morphological, optical, and electrical properties of pure SnO₂ and heterostructured photocatalysts were characterized using XRD, SEM, TEM, XPS, UV-Vis, and Potentiostat/Galvanostat electrochemical system. Photocatalytic activity was evaluated by degrading methylene blue (MB) dye in wastewater samples. Effect of the amount of CuO, CuCrO₂, and PMN-PT particles in heterostructured photocatalysts on the photocatalytic performance was studied systematically. Heterostructures with highest photocatalytic performance were obtained with compositions having 0.35 wt% CuO, 0.60 wt% CuCrO₂, and 1.75 wt% PMN-PT. The degradation rate constants were 71%, 41%, and 82% higher for 0.35 wt% CuO, 0.60 wt% CuCrO₂, and 1.75 wt% PMN-PT decorated nanofibers compared to the pure SnO₂ nanofibers, respectively. Lastly, scavenger tests proved that the holes in both SnO₂ nanofibers and heterostructured photocatalysts were the main active species in the photodegradation process, whereas the effect of superoxide and hydroxyl radicals were limited.

Keywords: SnO₂, CuO, CuCrO₂, PMN-PT, Photocatalysis, Heterostructure, Electrospinning method, Hydrothermal synthesis

TEŞEKKÜR

Doktora öğrenimim boyunca, bilgi ve tecrübelerini bana aktaran, gelişimim için ellerinden gelen herşeyi yapan, her konuda desteklerini hissettiğim danışmanım Doç. Dr. Volkan KALEM'e ve eş danışmanım Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ'a en samimi duygularıyla teşekkür ederim.

Bilgi ve tecrübelerini paylaşmaktan kaçınmayan öğretim üyeleri Prof. Dr. Mustafa Serdar KARAKAŞ, Doç. Dr. Elif EREN GÜLTEKİN, Dr. Öğr. Üyesi İlyas ŞAVKLIYILDIZ ve Dr. Öğr. Üyesi Mustafa KOCABAŞ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tez savunma sınavıma değerli vaktini ayırarak katılan ve tezime katkıda bulunan Prof.Dr. Abdullah ÖZTÜRK'e teşekkür ederim.

Tez süresince yardım ve destekleri ile yanımda olan Dr. Öğr. Üyesi Gökhan ARICI, Arş. Gör. Dr. İsmail Cihan KAYA, Arş. Gör. Mehmet Şahin ATAŞ ve Arş. Gör. Aleyna BAYATLI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemde büyük emeği olan ve desteklerini her zaman hissettiğim annem Emine DURSUN, babam Abdullah DURSUN ve tez çalışmam süresince manevi desteğini her zaman yanımda hissettiğim kıymetli eşim Gözde Nur DURSUN ve biricik kızım Serra Nur DURSUN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, bu tez çalışmasının yürütülmesinde finansal olarak destek veren Konya Teknik Üniversitesi ÖYP ve BAP Koordinatörlüklerine de ayrıca teşekkürü bir borç bilirim.

Sami DURSUN
KONYA-2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
2. AMAÇ	4
3. SnO₂ NANOFİBERLERİ.....	7
3.1. Kaynak Araştırması	7
3.1.1. Elektro-eğirme yöntemi	12
3.1.2. Fotokimyasal süreç	13
3.1.3. SnO ₂ 'nin fotokatalitik sınırlamaları.....	15
3.1.4. SnO ₂ 'nin fotokatalitik özelliklerinin geliştirilmesi.....	15
3.1.4.1. SnO ₂ 'nin ametaller, geçiş metalleri, nadir toprak elementleri ve soy metaller ile dekorasyonu	16
3.1.4.2. SnO ₂ 'nin diğer yarı iletkenler ile dekorasyonu.....	16
3.1.4.3. SnO ₂ 'nin p-n heteroyapı oluşturması.....	18
3.1.4.4. SnO ₂ 'nin piezoelektrik malzemeler ile heteroyapı oluşturması	20
3.2. Deneysel Çalışmalar	21
3.2.1. SnO ₂ nanofiberlerinin sentezi	21
3.2.2. Karakterizasyon	23
3.3. Araştırma Bulguları ve Tartışma	25
3.3.1. SnO ₂ nanofiberlerin karakterizasyonu	25
3.4. Sonuçlar	32
4. CuO-SnO₂ HETEROYAPILARI	33
4.1. Kaynak Araştırması	33
4.2. Deneysel Çalışmalar	36
4.2.1. CuO parçacıklarının sentezi.....	36
4.2.2. CuO dekoreli SnO ₂ nanofiberlerinin hazırlanması	37
4.2.3. Karakterizasyon	38
4.2.4. Fotokataliz çalışmaları	39
4.3. Araştırma Bulguları ve Tartışma	39
4.3.1. CuO parçacıklarının karakterizasyonu.....	39
4.3.2. CuO-SnO ₂ heteroyapılarının karakterizasyonu	41
4.3.3. Fotokatalitik özellikler	45
4.4. Sonuçlar	51
5. CuCrO₂-SnO₂ HETEROYAPILARI	52

5.1. Kaynak Araştırması	52
5.2. Deneysel Çalışmalar	55
5.2.1. CuCrO ₂ nanoparçacıklarının sentezi	55
5.2.2. CuCrO ₂ dekoreli SnO ₂ nanofiberlerinin hazırlanması	57
5.2.3. Karakterizasyon	57
5.2.4. Fotokataliz çalışmaları	58
5.3. Araştırma Bulguları ve Tartışma	59
5.3.1. CuCrO ₂ nanoparçacıklarının karakterizasyonu	59
5.3.2. CuCrO ₂ -SnO ₂ heteroyapılarının karakterizasyonu	61
5.3.3. Fotokatalitik özellikler	67
5.4. Sonuçlar	72
6. PMN-PT/SnO₂ HETEROYAPILARI	74
6.1. Kaynak Araştırması	74
6.2. Deneysel Çalışmalar	78
6.2.1. PMN-PT nanoparçacıklarının sentezi	78
6.2.2. PMN-PT dekoreli SnO ₂ nanofiberlerinin hazırlanması	81
6.2.3. Karakterizasyon	82
6.2.4. Fotokataliz çalışmaları	83
6.3. Araştırma Bulguları ve Tartışma	83
6.3.1. PMN-PT nanoparçacıklarının karakterizasyonu	83
6.3.2. PMN-PT/SnO ₂ heteroyapılarının karakterizasyonu	85
6.3.3. Foto-/piezo-katalitik özellikler	91
6.3.3.1. Katalizörlerin fotokatalitik özelliklerinin manyetik karıştırma altında incelenmesi	91
6.3.3.2. Katalizörlerin foto-/piezo-katalitik özelliklerinin ultrasonik titreşim altında incelenmesi	95
6.4. Sonuçlar	103
7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	105
7.1. Sonuçlar	105
7.2. Öneriler	110
KAYNAKLAR	111
ÖZGEÇMİŞ	129

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A_0	:Boyanın başlangıçtaki soğurum değeri
A_t	:Boyanın “t” anındaki soğurum değeri
Å	:Angström
C	:Kapasitans
C_0	:Boyanın başlangıç konsantrasyonu
C_t	:Boyanın “t” anındaki konsantrasyonu
D	:Ortalama kristalit boyutu
d	:Düzlemler arası mesafe
d_{33}	:Piezoelektrik yük katsayısı
E_{DB}	:Değerlilik bant potansiyeli
E_{fb}	:Düz bant potansiyeli
E_{iB}	:İletim bant potansiyeli
E_g	:Bant aralığı (eV)
E_{RHE}	:Dönüştürülmüş hidrojen elektrot potansiyeli
e^-	:Elektron
h	:Planck sabiti ($6,62 \times 10^{-34}$ J.s)
h^+	:Boşluk
k	:Birinci dereceden hız sabiti
N	:Newton
t	:Zaman
W	:Watt
$^{\circ}\text{C}$:Santigrat derece
α	:Soğurum katsayısı
ν	:Frekans (Hz)
θ	:Kırınım açısı
λ	:X-ışınları dalga boyu

Kısaltmalar

AM62	:Asit mavisi
BET	:Brunauer-Emmett-Teller
BQ	:p-benzokinon
BSK	:Biebrich scarlet kırmızısı
DA	:Doğru akım
DB	:Değerlilik bandı
DMF	:N, N-dimetilformamid
EDTA-2Na	:Etilendiamintetraasetik asit disodyum tuzu
EtOH	:Etanol
FFT	:Hızlı Fourier dönüşümü
FTIR	:Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi
FTO	:Flor katkılı kalay oksit
HR-TEM	:Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu
IPA	:İzopropil alkol
İB	:İletim bandı
MM	:Metilen mavisi

MO	:Metil turuncusu
MY	:Malahit yeşili
PVP	:Polivinilpirolidon
PTFE	:Politetrafloroetilen (Teflon)
RB	:Rodamin B
RHE	:Dönüştürülmüş hidrojen elektrodu
SAED	:Seçilmiş alan elektron kırınımı
FE-SEM	:Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
TEM	:Geçirimli elektron mikroskobu
XPS	:X-ışını fotoelektron spektrometresi
XRD	:X-ışınları kırınımı



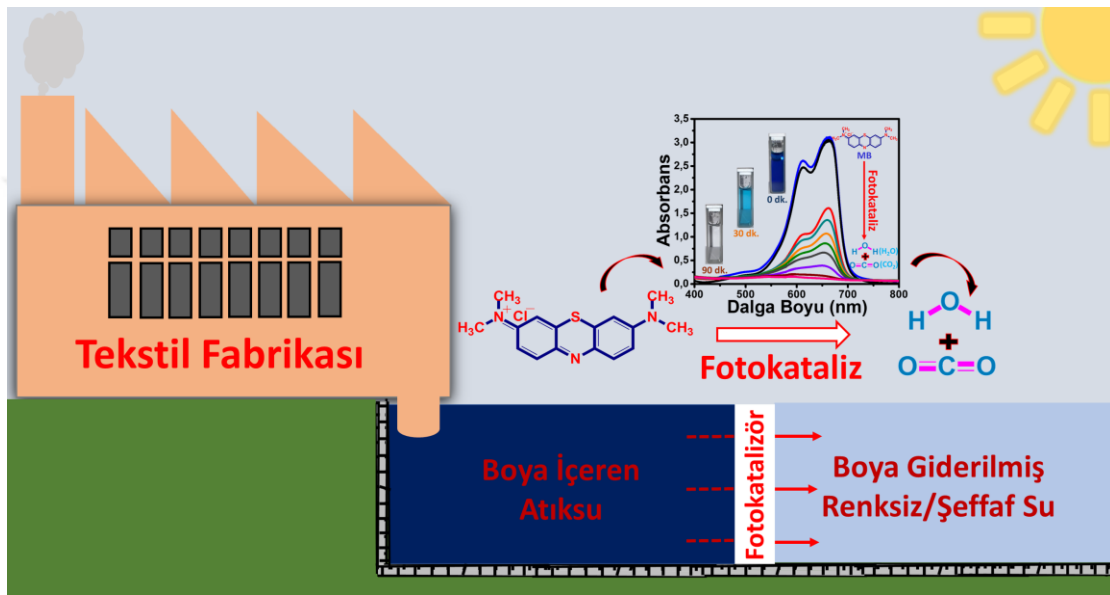
1. GİRİŞ

Fotokataliz, çevre kirliliğinin de içinde bulunduğu birçok sorunun çözümünde gelecek vadeden yöntemlerden biri olarak kabul edilmektedir. Bu yöntem, görünür ve/veya ultraviyole (UV, morötesi) ışık ile aktif hale gelmiş bir yarı iletken (fotokatalizör) vasıtasıyla atıksulardaki boya gibi kirleticilerin ve zararlı maddelerin parçalanarak zararsız veya daha az zararlı ürünlere dönüştürülmesini kapsamaktadır (Şekil 1.1). Fotokataliz yöntemi, düşük maliyet, kolay uygulanabilme ve uygun çalışma koşullarına sahip olma gibi birçok avantajlara sahiptir. Fotokatalizör olarak kullanılan malzemeler; metal-oksitler, metal-sülfürler, metal-nitrürler, soy metaller, geçiş metalleri, perovskitler ve karbon esaslı malzemeler olarak sınıflandırılabilir. Metal-oksitler; düşük maliyete sahip olmaları, toksik olmamaları ve nispeten yüksek kimyasal kararlılığa sahip olmaları ile fotokataliz uygulamalarında öne çıkmaktadırlar. 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 (Ong, 2017; Zhang ve ark., 2018).

SnO_2 (kalay dioksit), yarı iletken metal-oksitler arasında oldukça önemli bir yere sahip olup, fiziksel, kimyasal ve elektriksel özellikleri bakımından ideal bir fotokatalizördür. Ayrıca SnO_2 'nin insan vücuduna teması durumunda veya solunması halinde herhangi bir yan etkisi gözlemlenmemiş olup, fotoerozyon nedeniyle ikincil bir kirliliğe de neden olmamaktadır. Bunlara ek olarak SnO_2 , düşük değerlilik bant potansiyeline sahiptir. Bu sayede SnO_2 'nin değerlilik bandında foto-uyarım ile üretilen boşluklar, yüksek oksidasyon kapasitesine sahip olmaktadır. Bu nedenle de SnO_2 , organik kirleticileri parçalayarak gidermeye yönelik uygulamalarda öne çıkan n-tipi yarı iletkenlerden biridir.

Ancak, 3,27-3,90 eV arasında bant aralığı enerjisine (E_g) sahip olan SnO_2 'nin fotokataliz uygulamalarında kullanılması esnasında bazı sınırlamalar oluşabilmektedir. Bu sınırlamalardan ilki fotokimyasal süreçte oluşan fotonların, geniş bant aralığına sahip yarı iletkenler tarafından az bir kısmının soğurulabilmesidir. Bu nedenle fotokataliz uygulamalarında güneşten gelen ışığın büyük bir kısmı soğurulamayacağı için yarı iletkende az sayıda elektron-boşluk çifti oluşacaktır. Bu durum yarı iletkenin düşük fotokatalitik aktivite sergilemesine neden olur. Bir diğer sınırlama, yarı iletkendeki elektron-boşluk çiftlerinin birbirleriyle yeniden birleşme (rekombinasyon) eğilimi göstermeleridir. Bu durum düşük kuantum verimine ve fotooksidasyon hızının

azalmasına neden olduğundan, SnO_2 'nin fotokataliz uygulamalarındaki performansını düşürmektedir. Son sınırlama ise yük taşıyıcıların (elektron-boşluk çiftlerinin) birbirlerinden ayrılmalarını sağlayarak fotokataliz reaksiyonlarına iletecek taşınım mekanizmalarının eksikliğidir. Yeniden birleşme göstermeden yarı iletken yüzeyine göç edebilen elektronlar ve boşluklar, indirgeme ve yükseltgenme reaksiyonlarına dahil olarak organik kirleticilerin giderilmesini sağlarlar. Söz konusu göç mekanizmalarının eksikliği, malzemenin fotokatalitik aktivitesinin düşmesine neden olmaktadır.



Şekil 1.1. Atıksulardaki boya­ların fotokataliz süreci ile giderimine ait şematik gösterim

SnO_2 ve benzeri yarı iletken esaslı fotokatalizörlerin, fotokatalitik verimlerinin artırılmasında en çok kullanılan yaklaşımlardan biri katkılama, diğeri de heteroyapı oluşturarak kullanımlarıdır. Katkılama; bir yarı iletkenin özellikle elektriksel ve optik özelliklerini değiştirmek amacıyla yabancı elementlerin (empürite) yarı iletkene eklenmesidir. İkinci yaklaşım olan heteroyapı oluşturma işlemi ise, geniş bant aralığına sahip yarı iletken malzemenin, dar bant aralığına sahip başka bir yarı iletken malzemeye birlikte kullanımınıdır. Heteroyapılı malzemelerin fotokataliz uygulamalarında kullanımı ile ışıktan daha fazla (elektromanyetik spektrumda daha geniş bir dalga boyu aralığından) yararlanılarak fotokatalitik verimlilik artırılabilir. Ayrıca p- ve n-tipi iki ayrı yarı iletkenin biraraya getirilmesiyle elde edilen heteroyapılarda, meydana gelen p-n birleşiminden kaynaklı dahili elektrik alan sayesinde yük taşıyıcıların birbirleriyle yeniden birleşimi azaltılabilmektedir. Bu nedenle, n-tipi SnO_2 'nin farklı morfolojilerde üretilerek uygun p-tipi malzemelerle

biraraya getirilmesiyle elde edilen katalizörlerde, daha etkin yük ayrımı ve UV/görünür ışık altındaki fotokatalitik davranışta iyileşme mümkün olabilmektedir. Fotokatalitik verimliliği artırmak için kullanılan bir diğer yöntem, fotokatalizördeki yük taşıyıcıların birbirlerinden daha kolay ayrılmasının sağlanmasıdır. Bu amaçla kullanılacak malzemeler arasında, asimetrik kristal yapılarının ortaya çıkardığı kutuplanma (polarizasyon) özelliği nedeniyle ferroelektrik malzemeler öne çıkmaktadır. Ferroelektrik bir kristal kendiliğinden oluşan bir kutuplanma potansiyeline sahiptir ve böylece paralel yüzeyleri arasında bir elektrik alan oluşabilmektedir. Ferroelektrikler ve metal-oksit yarı iletkenlerin birarada kullanımı ile; ferroelektrik malzemenin sahip olduğu dahili elektrik alan, yarı iletkendeki yük taşıyıcıların birbirinden efektif olarak ayrılmasını sağlayabilir.



2. AMAÇ

Bu tez çalışması, zararlı ürünleri en aza indirgeyen ya da atık giderme aşamasında kullanılarak çevre kirliliğini süreç içinde çözümlen özgül ve yeni fotokatalizörler geliştirmeyi konu edinmektedir. Bu bağlamda, düşük değerli bant potansiyeli sayesinde yüksek oksidasyon gösteren ve sudaki organik kirleticileri parçalamak için önemli yarı iletken metal-oksitlerden biri olan SnO₂, bu çalışmada temel fotokatalizör malzeme olarak seçilmiştir.

Diğer yarı iletken metal-oksitlerde olduğu gibi SnO₂ de farklı morfolojilerde (ince film, nanoparçacık, nanofiber, vb.) üretilebilmektedir. Nano boyuttaki malzemeler, daha büyük boyutlu malzemelerle karşılaştırıldığında birim hacimde daha fazla aktif yüzeye sahip olduklarından daha fazla kirletici ile etkileşim sağlayabilirler (Wang ve ark., 2014). Nanomalzeme türlerinden biri olan nanofiberler, 1D (tek boyutlu) morfolojisinde bulunmaları sayesinde yüksek yüzey alanı, heteroyapı oluşturma ve daha fazla ışık ile etkileşebilme eğilimi, yüksek katalitik verimlilik ve yüksek elektron hareketliliği (mobilite) gibi birçok avantajlara sahiptirler. Ayrıca nanofiberler mekanik dayanımları ve esnek olmaları sayesinde, fotokataliz uygulamaları sırasında kullanım kolaylığı da sağlamaktadır. Bahsi geçen avantajlar göz önünde bulundurularak, bu çalışmada SnO₂'nin nanofiber formunda üretimi hedeflenmiştir. Ancak, SnO₂ ile ilgili daha önce belirtilen dezavantajlar, bu malzemenin fotokatalitik verimi üzerine olumsuz etki yapmaktadır.

Söz konusu dezavantajların giderilmesine yönelik olarak; tez çalışmasının bir bölümünde geniş bant aralığına sahip SnO₂ nanofiberlerinin, dar bant aralığına sahip CuO (bakır oksit) parçacıkları ile heteroyapı oluşturmaları ve bu sayede elde edilen heteroyapının görünür bölge ışık soğurumu artırılarak fotokatalitik özellikleri geliştirilmeye çalışılmıştır. Son yıllarda SnO₂ esaslı heteroyapılar ile ilgili yapılmış olan çalışmalar, sulardan atık boya giderimi gibi fotokataliz süreçlerinde bu malzemelerin umut vadettiklerini ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, bu tez çalışması kapsamında üretilen CuO-SnO₂ heteroyapısı, literatürde üretilenlerle kıyaslandığında hem farklı morfolojide üretilmiştir hem de ilk kez metilen mavisi (MM) kirleticisinin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. CuO parçacık-SnO₂ nanofiber formunda üretilen ve fotokataliz uygulamalarında kullanılan bir çalışma literatürde -bilgimiz dahilinde- mevcut değildir.

Çalışmanın bir diğer bölümünde n-tipi SnO₂ nanofiberlerinin fotokatalitik verimini artırmak için p-tipi elektriksel iletkenlik gösteren, ABO₂ genel formülüne sahip delafosit CuCrO₂'nin (bakır krom oksit) kullanılması hedeflenmiştir. SnO₂ ve CuCrO₂'nin birlikte kullanımı ile elde edilen p-n heteroyapısında oluşacak dahili elektrik alan sayesinde yük taşıyıcıların birbirleriyle yeniden birleşiminin azaltılması amaçlanmıştır. Günümüze kadar yapılan çalışmalar göz önüne alındığında; CuCrO₂-SnO₂ fotokatalizörünün üretimi ve fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi -bilgimiz dahilinde- ilk kez bu çalışmada gerçekleştirilmiştir.

Tezin son bölümünde ise SnO₂ nanofiberlerinin fotokatalitik verimini artırmak için, kutuplanma özelliği sayesinde yük taşıyıcıların birbirinden ayrılmasını sağlayabilen perovskit yapıya sahip ferroelektrik PMN-PT (Pb[Mg,Nb]O₃-PbTiO₃) kompozisyonu kullanılmıştır. Şimdiye kadar literatürde farklı ferroelektrik kompozisyonlarıyla birlikte üretilmiş heteroyapılar bulunmakla birlikte, PMN-PT/SnO₂ heteroyapısı şeklinde sentezlendiği ve fotokatalizör olarak kullanıldığı herhangi bir çalışma mevcut değildir. Ayrıca, SnO₂'nin CuCrO₂ gibi bir delafosit ve PMN-PT gibi bir perovskit malzeme ile oluşturduğu heteroyapılar üstüne yapılmış herhangi sistematik bir çalışma da bulunmamaktadır. Bu bağlamda tez çalışmasının temel amacı, SnO₂'nin farklı oksitlerle birlikte oluşturduğu heteroyapıların fotokatalitik performanslarının araştırılmasıdır.

Bu tez çalışması, aşağıda verilen araştırma sorularının cevaplanmasına adanmıştır:

- 1- Nanofiber morfolojisine sahip SnO₂ nasıl bir fotokatalitik performans sergilemektedir?
- 2- SnO₂ yarı iletken nanofiberlerinin, CuO, delafosit CuCrO₂ ve perovskit PMN-PT gibi farklı özelliklere sahip oksitlerle birlikte kullanımı ile fotokatalitik aktivitesinin artırılması ve böylece sulardan boya gideriminin iyileştirilmesi mümkün müdür?
- 3- SnO₂ nanofiberleri ve CuO, CuCrO₂ ve PMN-PT kullanılarak elde edilen heteroyapılı fotokatalizörler, boyaların gideriminde nasıl bir çalışma mekanizmasına sahiptirler?

Tezin farklı bölümleri, bu araştırma sorularını aşağıda verilen hedeflerle cevaplamak üzere hazırlanmıştır:

- 1- SnO₂'nin nanofiber formunda üretimi (Bölüm 3)

- 2- CuO-SnO_2 (Bölüm 4), $\text{CuCrO}_2\text{-SnO}_2$ (Bölüm 5) ve PMN-PT/SnO_2 (Bölüm 6) heteroyapılarının üretimi. Bu heteroyapıların yapısal, morfolojik, optik özellikler açısından karakterizasyonu ve fotokatalitik verimliliklerinin incelenmesi.
- 3- Atıksulardaki boyaların giderilmesinde, SnO_2 ve CuO , CuCrO_2 ve PMN-PT ile oluşturduğu heteroyapılı fotokatalizörlerin çalışma mekanizmalarının incelenmesi (Bölümler 4, 5 ve 6).

Tez çalışmasının sonuçlar ve öneriler kısmı ise 7. bölümde verilmiştir.



3. SnO₂ NANOFİBERLERİ

3.1. Kaynak Araştırması

Her yıl dünya genelinde yaklaşık 70000 ton boya doğaya salınmakta olup, bu boyaların çoğu hem biyo-bozunmaya karşı dirençli hem de aşırı toksik oldukları için ciddi çevre ve sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Ayrıca bu boyaların çoğunun kanserojen özelliği de bulunmaktadır (Papić ve ark., 2004; Verma ve ark., 2012; Ritter ve Welch, 2002). Bu nedenle toksik organik bileşik ve boyaların giderilmesi için bazı yöntemler geliştirilmiştir (Xie ve ark., 2013; Low ve ark., 2016). Çöktürme, adsorpsiyon, iyon değişimi, oksidasyon ve membran filtrasyon bu yöntemlerden bazılarıdır. Söz konusu yöntemlerin kirlilik giderimine yönelik etkili biçimde kullanılabilmesi konusunda büyük ilerlemeler kaydedilmesine rağmen, bu yöntemlerden bazıları büyük çaplı uygulamalar için yeterli değildir veya ikincil kirliliklerin oluşmasına neden olmaktadır. Ayrıca bu yöntemlerden birçoğu oldukça maliyetlidir veya organik boyaları tamamen giderebilmeleri oldukça güçtür (Al-Hamdi ve ark., 2017; Zhong ve ark., 2020). Toksik organik bileşik ve boyaların giderilmesinde kullanılan fotokataliz yöntem ise çevre kirliliğinin çözümünde en umut verici yöntemlerden biri olarak kabul edilmektedir (Ferreira ve ark., 2020; Fung ve ark., 2020).

Fotokataliz; fotokatalizör tarafından fotonların soğurulmasıyla oluşan elektrik alan sayesinde ortaya çıkan elektrokimyasal reaksiyon olarak tanımlanır (Ohtani, 2011). Fotokataliz yöntemi, ilk olarak 1972'de UV ışımına 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 (Fung ve ark., 2020; Liu ve ark., 2020; Long ve ark., 2020).

Fotokataliz süreci 5 adımdan oluşmaktadır (Herrmann, 1999);

- kirleticilerin fotokatalizör yüzeyine aktarılması,
- kirleticilerin fotokatalizör yüzeyinde adsorpsiyonu,
- adsorbe olmuş moleküllerin fotonik aktivasyonu ve ayrışması,
- reaksiyon ürünlerinin desorpsiyonu,

- reaksiyon ürünlerinin fotokatalizör yüzeyinden uzaklaştırılması.

Fotokatalizin temel mekanizması, yaygın olarak kabul gören teoriye göre şu şekilde açıklanabilir. Fotokatalizör kendi bant aralığına eşit ya da daha büyük enerjiye sahip bir ışığa maruz kaldığında elektron-boşluk (e^-h^+) çiftleri oluşur. Oluşan e^-h^+ çiftleri, iletim bandında elektronlar ve değerlilik bandında boşluklar olacak şekilde ayrışır. Elektronlar ve boşluklar, fotokatalizörün yüzeyine adsorbe olmuş kirletici moleküllerin indirgenmesini ve oksidasyonunu sağlar. Böylece kirleticiler zararsız olan bileşenlerine parçalanabilir. Fotokataliz, çevre kirliliğinin de içinde bulunduğu birçok sorunun çözümünde oldukça önemli bir yere sahip olup, son yıllarda yoğun olarak hidrojen veya oksijen üretimi, bakteri dezenfeksiyonu, karbondioksitten (CO_2) enerji üretimi, organik kirleticilerin veya bazı toksik kimyasalların uzaklaştırılması gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır (Şekil 3.1) (Al-Hamdi ve ark., 2017; Lim ve ark., 2018).

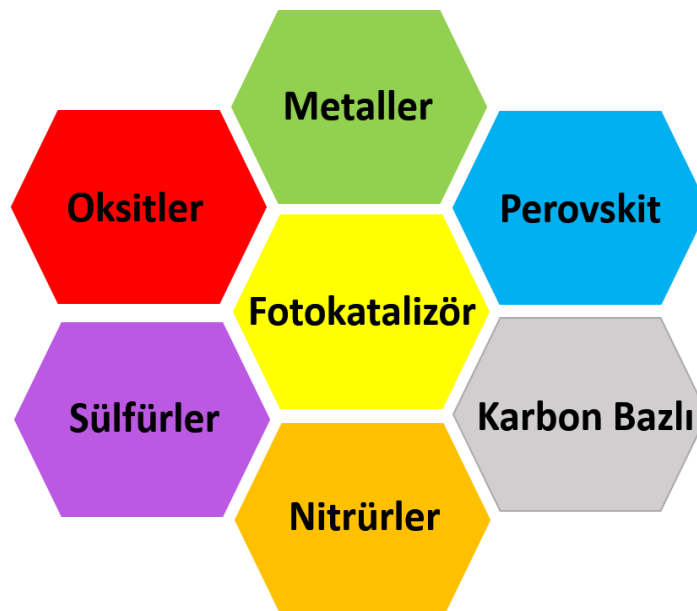


Şekil 3.1. Fotokataliz yönteminden yararlanılan bazı uygulama alanları

Fotokataliz uygulamalarında; kullanılan ışık kaynağının türü, fotokatalizörün morfolojisi, kirleticinin türü ve konsantrasyonu, fotokataliz ortamının sıcaklık ve pH değerleri gibi parametreler oldukça önemli bir yere sahiptir (Ahmed ve ark., 2011). Fotokataliz uygulamalarının en önemli parametrelerinden birisi ışık kaynağı olup, birçok çalışmada ışık kaynağı olarak, radikal oluşumunu ve oksidatif bozunmayı sağlayan elektron ve boşluk çiftlerini oluşturmak için yeterli enerjiye sahip olan UV

ışığı kullanılmaktadır (Brickner ve ark., 2016). Ancak UV lambaların kullanım ömrünün kısa olması yüksek maliyete neden olmaktadır. Ayrıca UV ışığı, çevre ve insan sağlığı için zararlı etkilere sahiptir (Le Breton–Miller ve Miller, 2013). Bir diğer ışık kaynağı ise en düşük UV radyasyonuna (%4-5) sahip olan güneş ışığıdır (Thompson ve Yates, 2006). Güneş ışığının gezegenimize bir saatte verdiği enerji, insanoğlunun bir yılda tükettiği toplam enerjiye eşittir (Lewis, 2007). Ayrıca düşük maliyetli oluşu, kolay uygulanabilirliği ve uygun çalışma koşullarına sahip olması gibi birçok avantaja sahiptir (Fujishima ve Honda, 1972). Ek olarak fotokatalizörler, zararlı kirleticilerin parçalanmasında doğrudan güneş enerjisi kullandıkları için büyük bir potansiyele sahiptirler (Soltan ve ark., 2017). Bu ve benzeri avantajlarından dolayı fotokataliz uygulamalarında güneş ışığı kullanımı, günden güne artarak devam etmektedir.

Fotokataliz uygulamalarının en önemli parametrelerinden bir diğeri ise kullanılan fotokatalizördür. Çevre kirliliğine neden olan organik kirleticilerin giderilmesi için farklı türlerde fotokatalizörler kullanılmaktadır. SnO₂'nin de içinde bulunduğu metal-oksitler başta olmak üzere, metal-sülfür ve metal-nitrür gibi metal içerikli fotokatalizörlere ek olarak polimer ve grafen gibi karbon bazlı fotokatalizörler de mevcuttur (Kumar ve ark., 2019). Bunlardan bazıları Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Fotokataliz uygulamalarında kullanılan fotokatalizör türleri

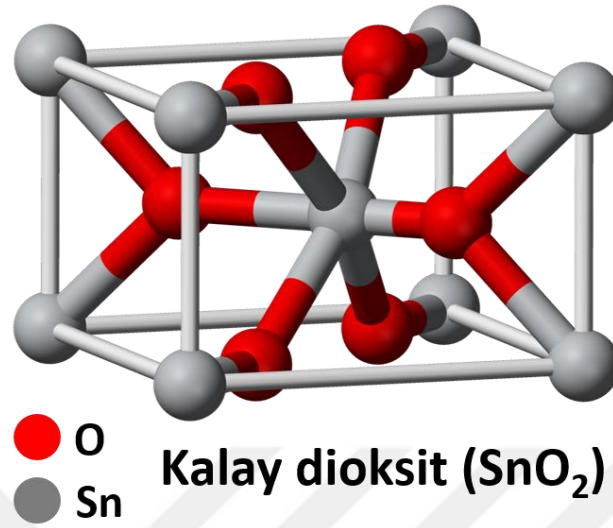
Metal-oksitler, genellikle bol miktarda bulunmaları ve düşük maliyete sahip olmaları, toksik olmamaları ve nispeten yüksek kimyasal kararlılığa sahip olmaları gibi pek çok avantajlarından dolayı fotokataliz çalışmalarında yaygın olarak kullanılan malzemelerdendir (Prakash ve ark., 2016; Kumar ve ark., 2019). Bu nedenle, pek çok çalışmada TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , SnO_2 , ZrO_2 ve SrO_2 gibi yarı iletken metal-oksitler, UV ve görünür ışık altında organik kirleticilerin giderilmesi için kullanılmıştır (Matsui ve ark., 2012; Thamima ve Karuppuchamy, 2015). 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 (TiO_2), çinko oksit (ZnO) ve kalay dioksit (SnO_2) 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. Özellikle TiO_2 , fotokataliz uygulamalarına yönelik olarak son zamanlarda hem araştırma hem de endüstriyel açıdan oldukça ilgi çekmektedir (Yamada ve ark., 2013; Spadavecchia ve ark., 2014). SnO_2 'nin de TiO_2 'ye benzer şekilde fiziksel, kimyasal ve elektriksel özelliklerinin fotokatalizör olarak kullanılmaya elverişli olması, ayrıca SnO_2 'nin insan vücuduna temas ettiğinde veya solunması halinde herhangi bir yan etkiye sahip olmaması ve yüksek oranda oksidasyon göstermesi, bu malzemeyi fotokataliz uygulamalarında öne çıkarmaktadır.

Kalay dioksit (SnO_2), geniş bant aralığına sahip (3,27-3,90 eV) n-tipi bir yarı iletken oksittir (Williams, 2007; Bargougui ve ark., 2015; Pálincás ve ark., 2017; Lim ve ark., 2019). SnO_2 tetragonal kristal yapıya sahiptir (her kalay atomu 6 oksijen atomuyla, her oksijen atomu da 3 kalay atomuyla bağ oluşturur) (Şekil 3.3).

SnO_2 görünür bölgede yüksek optik şeffaflık göstermekte olup kimyasal ve termal kararlılığı da yüksek olan bir malzemedir (Yadav ve ark., 2014). Başta gaz sensörü, fotokatalizör, optoelektronik cihaz ve kızılötesi ayna olmak üzere oldukça geniş uygulama alanlarına sahiptir (Anandan ve Rajendran, 2015). Bunlara ilave olarak SnO_2 , fotoerozyona uğrayarak ikincil bir kirliliğe neden olmamaktadır (Bhattacharjee ve ark., 2015). SnO_2 'nin düşük bant potansiyeline sahip olmasından dolayı, değerlilik bandında bulunan boşluklar (h^+) yüksek oranda oksidasyon gösterir. SnO_2 'nin yüksek

oksidasyon özelliğine sahip olması, sudaki organik kirleticilerin giderilmesinde bu malzemeyi uygun bir yarı iletken oksit haline getirmektedir (Al-Hamdi ve ark., 2017).



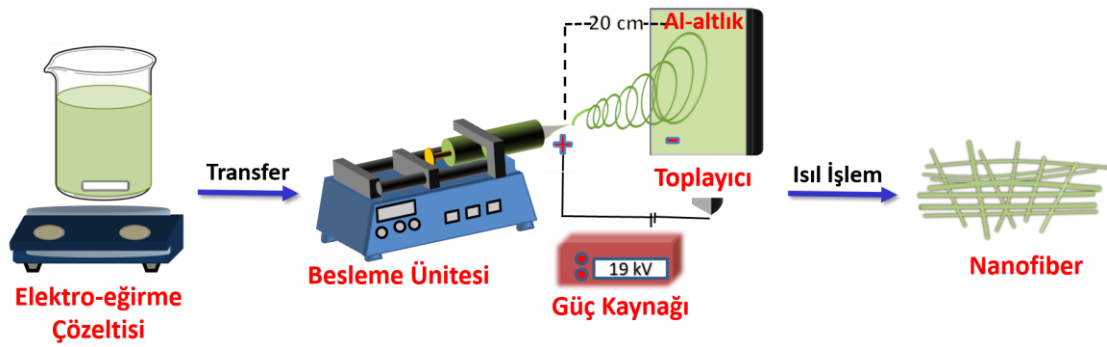
Şekil 3.3. SnO₂'nin kristal yapısının şematik gösterimi

SnO₂ yarı iletken oksitleri; ince film, nanoparçacık ve nanofiber gibi çeşitli morfolojilerde üretilebilir (Song ve ark., 2006; Vuong ve ark., 2011). En yaygın kullanılan formu nanoparçacık formu olmasına rağmen, fotokataliz uygulamalarında nanoparçacık formunun yüksek aglomerasyon göstermesinden dolayı reaksiyon bitiminde ortamdaki uzaklaştırılması oldukça güçtür (Xu ve ark., 2012). Bu nedenle, fotokataliz uygulamalarında oluşan yüksek aglomerasyonu engelleyebilmek için nanoparçacıkların ince film formunda kullanılması düşünülmüş, ancak yüzey alanındaki azalmaya bağlı olarak yarı iletken oksitin ince film formunda daha düşük fotokatalitik aktivite gösterdiği tespit edilmiştir (Sopyan ve ark., 1996). Nanofiber formunda üretilen SnO₂ ise 1D morfolojisinde bulunduğu için yüksek yüzey alanına sahiptir (Buscio ve ark., 2015). Ayrıca SnO₂'nin nanofiber formu, nanoparçacık ve ince film gibi diğer nano formlarla kıyaslandığında, mezoporoz yapısı sayesinde yüksek yüzey alanı ve yüksek yük taşıyıcı hareketliliği gibi avantajlar sağlamaktadır (Panthi ve ark., 2015). Fiberlerin sahip olduğu mekanik kararlılık malzeme tasarımında esneklik sağlarken, fotokatalitik aktivite ölçümlerinde ve tekrarlı kullanımlarda da avantaj sağlamaktadır. Ek olarak, nanofiberlerin boyut ve morfolojisi, yük taşıyıcıların birbirleri ile oluşturdukları yeniden birleşme oranını da düşürmektedir. Bu özellikler aynı zamanda bu malzemelerin yüzey modifikasyonunda kullanılabilirliğini artırmakta ve dolayısıyla diğer bileşiklerle daha kolay bir şekilde heteroyapılar oluşturabilmektedir (Zhang ve

ark., 2010). Yukarıda bahsi geçen avantajlar göz önünde bulundurularak, bu tez çalışmasının ilk aşamasında elektro-eğirme yöntemi ile SnO₂'nin nanofiber formunda sentezi gerçekleştirilmiştir.

3.1.1. Elektro-eğirme yöntemi

Elektro-eğirme yöntemi, polimer eriyiği veya çözeltisi kullanılarak elektrostatik kuvvetler yardımıyla mikron seviyesindeki çap değerlerinden birkaç nanometre çapına kadar boyutlarda süreklilik gösteren fiberler üretmek için kullanılan yöntemlerden biridir (Greiner ve Wendorff, 2008). Standart bir elektro-eğirme düzeneği Şekil 3.4'te görüldüğü gibi; yüksek voltaj güç kaynağı, besleme ünitesi ve toplayıcı olmak üzere üç ana kısımdan oluşmaktadır (Gergeroglu ve Avcı, 2017; Xue ve ark., 2019). Yüksek voltaj güç kaynağı, sistem için gerekli olan gerilimi sağlamaktadır. Besleme ünitesi ise elektronik şırınga pompası, enjektör ve metal iğneden oluşmakta olup, çözeltilerin istenilen debide (mL/sa, µL/dk, vb.) toplayıcıya aktarılmasını sağlamaktadır. Toplayıcı ise nanofiberlerin kendi üzerinde birikmesinin sağlandığı plaka yada silindirik şekile sahip topraklanmış metal bir yüzeydir.



Şekil 3.4. Elektro-eğirme düzeneği ile nanofiber üretim sürecinin şematik gösterimi

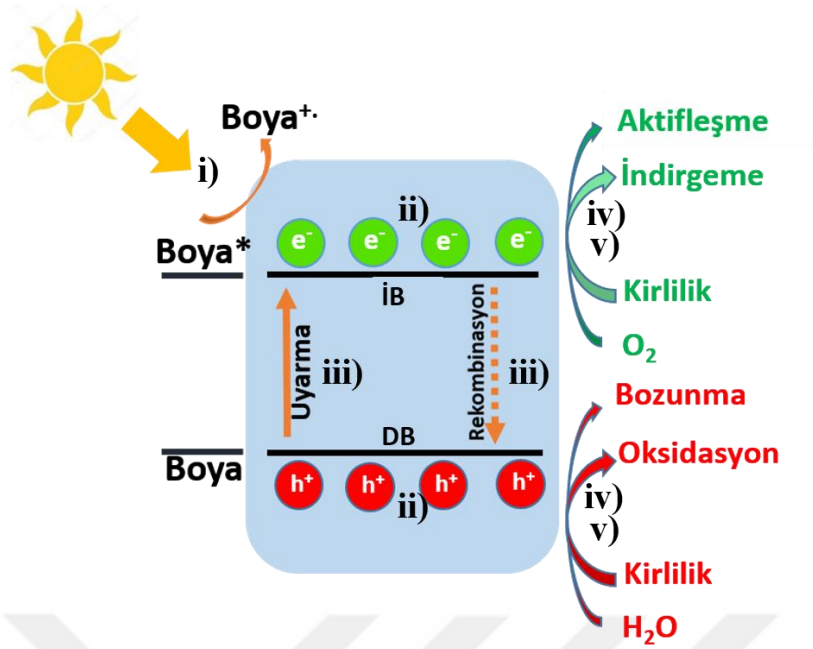
Nanofiber üretiminde ilk olarak, fiber formunda sentezlenecek olan malzeme bir çözelti haline getirilmektedir. Elde edilen çözelti bir şırıngaya alınmakta ve şırınga besleme ünitesinde bulunan şırınga pompasına yerleştirilmektedir. Ardından çözeltinin çıkış noktası olan şırınganın metal iğnesine güç kaynağının pozitif ucu bağlanarak besleme sistemi hazır hale getirilmektedir. Pompanın çalıştırılması ile beraber sisteme çok düşük debide çözelti aktarılmakta olup, iğnenin uç kısmında damla oluşumu meydana gelmektedir (Uslu ve ark., 2021). Ardından sisteme güç kaynağı vasıtasıyla

gerilim uygulanmaktadır. Uygulanan gerilim kritik voltaj değerine ulaştığında normalde küresel formda bulunan damla, elektrostatik kuvvetler sayesinde koni şeklini almaktadır. İğne ucunda oluşan bu forma “Taylor Konisi” adı verilmektedir. Uygulanan voltajın artırılmasıyla birlikte koni halindeki damlacık jet haline dönüşmekte ve belirli bir süre düz bir şekilde toplayıcıya doğru uzamaktadır (Huang ve ark., 2003). Bu uzama durumu çözeltilerin viskozitesine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Ardından jetteki bu uzama kaybolmakta ve jet, toplayıcıya doğru yaklaştığında daha küçük jetlere bölünmektedir (Shin ve ark., 2001). Küçük jetlerin oluşması ve viskoelastik kuvvetlerin sönümlenmesi sonucu bir spiral hareket meydana gelmektedir (Reneker ve Yarin, 2008). Jet, toplayıcıya ulaştığında, kapladığı alan hızlı bir şekilde arttığı için çözeltide bulunan çözücünün bir kısmı buharlaşmakta ve toplayıcıda yüksek yüzey alanına sahip katı halde nanofiberler oluşmaktadır (Avcı ve ark., 2020).

Elektro-eğirme yöntemi; polimer bilimi, uygulamalı fizik, akışkanlar mekaniği, elektrik, makine, kimya ve malzeme mühendisliği alanlarını kapsayan disiplinler arası bir yöntemdir (Fong, 2001). Son yıllarda elektro-eğirme yönteminin kullanımında kayda değer bir artış gözlemlenmektedir. Nanofiberlerin uygulama alanları sürekli olarak artmaktadır. Daha kaliteli ve büyük ölçekli nanofiber üretme ve üretim maliyetini azaltma çalışmaları, araştırmacılar tarafından yoğun bir şekilde sürdürülmektedir. Ticari uygulamalarda nanofiberlerin önemi yıldan yıla hızlı bir artış sergilemektedir. 2005 yılında Elmarco şirketi, ticari ölçekte nanofiber üretimini başlatan ilk şirket olmuştur. Daha sonraki yıllarda Ahlstrom, Argonide, BioMers, C-Polimerler GmbH ve Katalitik Malzeme LLC gibi önemli şirketler, nanofiber üretim sektöründe önemli bir yere sahip olmuşlardır (Transparency, 2018).

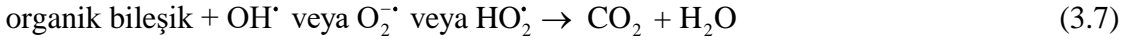
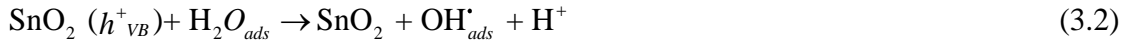
3.1.2. Fotokimyasal süreç

SnO_2 'nin de içinde bulunduğu yarı iletken fotokatalizörlerin fotokimyasal süreçleri; i) yarı iletken tarafından ışığın soğurulması, ii) foto-oluşumlu yük taşıyıcıların elektron-boşluk çiftlerini oluşturması, iii) elektron-boşluk çiftlerinin göçü ve yeniden birleşimi, iv) reaktanların adsorpsiyonu ve ürünlerin desorpsiyonu ve v) yarı iletken yüzeyinde indirgeme ve oksidasyon reaksiyonlarının oluşumu olmak üzere 5 ana basamakta ele alınabilir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Yarı iletken fotokatalizörler için fotokimyasal sürecin şematik gösterimi

Fotokimyasal süreci SnO_2 yarı iletkeni üzerinden daha ayrıntılı olarak açıklamak gerekirse; yasak bant aralığının enerjisine eşit veya daha büyük enerjiye sahip bir fotonun SnO_2 fotokatalizör tarafından soğurulması, malzemenin değerlilik bandında bulunan elektronların iletim bandına geçmesine ve değerlilik bandında boşluk oluşmasına neden olur (Eşitlik 3.1). Bu elektron-boşluk çiftleri ya enerjilerini kaybederek yeniden birleşir ya da fotokatalizör yüzeyine ulaşarak indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarına dahil olurlar. Oluşan boşluklar, hidroksil iyonlarını veya su moleküllerini yükseltgeyerek hidroksil radikallerinin oluşmasını sağlarlar (Eşitlikler 3.2 ve 3.3). Oluşan bu hidroksil radikalleri, ortamda bulunan organik kirleticileri oksitleyerek, CO_2 ve H_2O gibi zararsız veya daha az zararlı bileşiklere ayrıştırır. Aynı zamanda iletim bandına geçen elektronlar, fotokatalizörün yüzeyinde tutunmuş olan oksijen moleküllerini süperoksit anyonlarına indirger (Eşitlik 3.4). Oluşan bu radikaller, H^+ (Eşitlik 3.5) veya H_2O (Eşitlik 3.6) varlığında, oldukça reaktif olan hidroperoksil radikallerinin ($\cdot\text{OOH}$) oluşmasını sağlar. Üretilen bu reaktif radikaller de organik kirliliklerin CO_2 ve H_2O 'ya dönüşmesinde (Eşitlik 3.7) rol oynarlar (Al-Hamdi ve ark., 2017).



3.1.3. SnO₂'nin fotokatalitik sınırlamaları

SnO₂'nin fotokataliz uygulamalarında kullanılmasında bazı önemli sınırlamalar mevcuttur ve bunlar SnO₂'nin fotokatalitik veriminde düşüşe sebep olabilmektedir. İlk sınırlama; SnO₂'nin geniş bant aralığı ile ilgilidir. Yarı iletkenlerin foton soğurabilme kabiliyeti, bant aralığı değerlerine bağlıdır. Fotonlar, ancak yarı iletken malzemenin yasak bant enerjisine eşit ya da daha yüksek bir enerji seviyesine sahip ise soğurulabilir. Bu nedenle fotokataliz çalışmalarında güneşten gelen ışığın büyük bir kısmı kullanılamamaktadır. Ayrıca geniş bant aralığına ek olarak, SnO₂'nin iletim bant konumu, O_2^- radikallerinin oluşum enerjisi ile kıyaslandığında daha pozitif bir değere sahiptir. Bunun sonucu olarak SnO₂, oksijen moleküllerini efektif olarak indirgeyememektedir. İkinci sınırlama; elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşme eğilimidir. Bu durum, düşük kuantum verimine ve fotooksidasyon hızının azalmasına neden olduğu için SnO₂'nin fotokatalitik aktivitesini düşürmektedir. Bir diğer sınırlama ise yük taşıyıcıların birbirlerinden zayıf ayrılma eğilimi göstermesidir. Bu eğilim, fotokatalizin gerçekleşmesi için gerekli olan taşınım mekanizmalarının eksikliğine neden olacağı için SnO₂'nin fotokatalitik aktivitesinde bir azalışa neden olmaktadır (Pelaez ve ark., 2012).

3.1.4. SnO₂'nin fotokatalitik özelliklerinin geliştirilmesi

SnO₂ yarı iletkeninin fotokatalitik verimini düşüren sınırlamaları gidererek yüksek performans gösteren fotokatalizörler üretmeye yönelik birçok çalışma yapılmaktadır. Bu sınırlamaları gidermek için kullanılan temel çözümlerden birisi SnO₂'nin foto-aktivasyonunun görünür bölgeye doğru genişletilmesi ve güneş ışığının daha geniş bir kısmından yararlanabilmektir. Bir diğer çözüm yöntemi ise yarı iletken

bir elektrik alan oluşmasını sağlayarak elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşme oranını azaltmak ve yük taşıyıcıları birbirinden daha etkili şekilde ayırabilmektedir (Al-Hamdi ve ark., 2017). Bu adımlar sayesinde, SnO₂ nanofiberlerinin fotokatalitik özellikleri geliştirilebilir. Yukarıda bahsedilen sınırlamaların giderilmesi için kullanılan yaklaşımlar aşağıda başlıklar halinde verilmiştir.

3.1.4.1. SnO₂'nin ametaller, geçiş metalleri, nadir toprak elementleri ve soy metaller ile dekorasyonu

SnO₂'nin fotokataliz veriminin artırılması için kullanılan yaklaşımlardan birisi de ametaller, geçiş metalleri ve nadir toprak elementleri ile birlikte kullanılmasıdır (Al-Hamdi ve ark., 2017). SnO₂'nin yüzeyine ilave edilen (yüzey dekorasyonu), bu ikinci bileşenler ile genelde yarı iletkenin bant yapısında ilave enerji seviyeleri oluşturmaktadırlar. Böylece hem daha fazla elektron veya boşluk yüzeye taşınabilmekte hem de geniş bant aralığı daraltılarak malzemenin foto-aktivasyonu görünür bölgeye doğru genişlemekte ve güneş ışığının daha geniş bir kısmından yararlanılması mümkün olabilmektedir (Tong ve ark., 2012). Diğer bir uygulama ise, plazmonik etki gösteren soy metaller (Au, Ag, Pd vb.) kullanılarak oluşturulan heteroyapılar sayesinde görünür bölge soğurum kapasitesinin artırılmasıdır (You ve ark., 2013). Soy metal görünür ışığa maruz kaldığında, serbest elektronlarının toplu halde salınımı ile yüzey plazmon rezonansı ortaya çıkabilmekte ve soy metal parçacıkları ile yarı iletken arasındaki elektrik alan etkileşimi artırılabilir. Böylece SnO₂ ile karşılaştırıldığında, plazmonik SnO₂ yapısının soğurum bölgesi görünür bölgeye kaymakta ve fotokatalitik aktivitesi iyileşmektedir (Lacerda ve ark., 2015). Ancak kirleticilerin giderilebilmesi için ciddi miktarda soy metal sarfedildiği için, bu uygulamada maliyet de yüksektir.

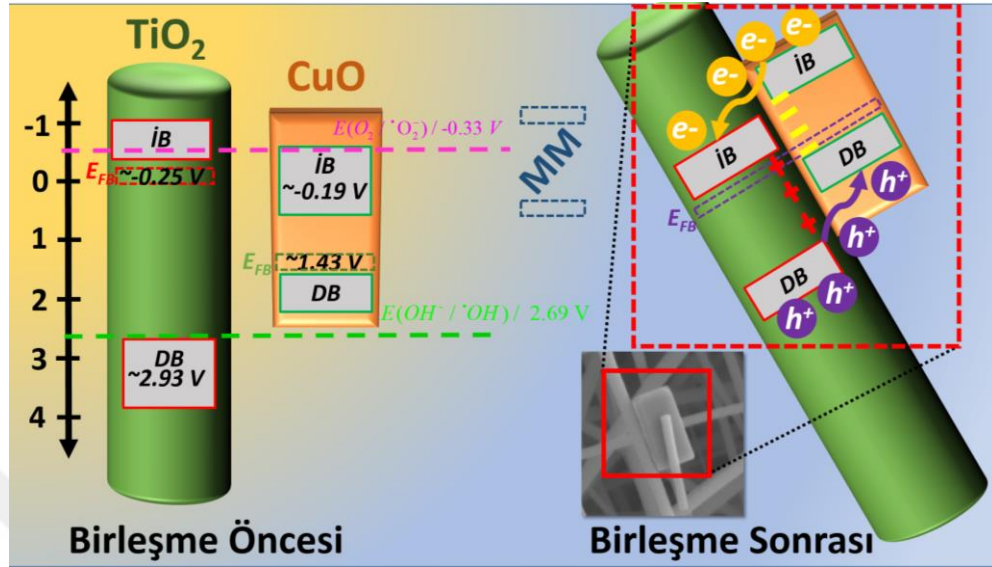
3.1.4.2. SnO₂'nin diğer yarı iletkenler ile dekorasyonu

Yapılan çalışmalar, SnO₂'nin başka bir yarı iletkenle beraber kullanılmasının fotokatalitik aktiviteyi önemli ölçüde artırdığını göstermiştir (Srinivasan ve Bandyopadhyaya, 2016; Dursun ve ark., 2020). TiO₂, ZnO, CdS, WO₃, CuO vb. geçiş metal-oksitleri dikkat çekici fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı bu tip uygulamalarda oldukça ilgi görmektedir (Devi ve ark., 2020). Ancak TiO₂'nin, geniş bant aralığı (3,00-3,20 eV) nedeni ile güneş ışığını yeteri kadar soğuramaması, ZnO'nun

geniş bant aralığı (3,10-3,37 eV), asidik ve alkali ortamlarda çözünme göstermesi ve sadece UV bölgesinde soğurum göstermesi, CdS ve WO₃ gibi yarı iletkenlerin de bahsi geçen yarı iletkenlerle benzer bant aralıklarına sahip olmaları; bu yarı iletkenlerin fotokatalitik verimliliklerinin düşük olmasına neden olabilmektedir (Liu ve ark., 2013). CuO, diğer metal-oksitlere kıyasla daha düşük bant aralığına (1,2-2,1 eV) sahip olduğu için görünür ışık altında yüksek foto-bozunma aktivitesine sahiptir (Zhang ve ark., 2014). CuO, neredeyse kızılötesi bölgeye kadar bütün görünür bölge ışığını soğurabilen bir yarı iletken oksittir (Xu ve Schoonen, 2000; Sun ve ark., 2019). Ayrıca, CuO'nun yüksek termal ve elektriksel iletkenlik, yüksek mekanik mukavemet ve yüksek sıcaklık dayanımı gibi özellikler sergilemesi, heteroyapıların oluşturulmasında kullanım açısından avantaj sağlamaktadır. Geniş bant aralığına sahip SnO₂'ye, dar bant aralığına sahip CuO'nun dekore edilmesiyle, görünür ışıktan daha fazla yararlanılması sağlanabilir. Bu varsayımlardan doğruluğuna yönelik örnek bir çalışma CuO-TiO₂ heteroyapısı üzerinden tartışılabilir.

Bu çalışmada geniş bant aralığına sahip TiO₂ fiber yüzeylerine, dar bant aralığına sahip CuO dekorasyonu yapılarak elde edilmiş olan heteroyapının şematik gösterimi Şekil 3.6'da verilmiştir. Bu çalışmada, CuO yarı iletkeni kullanılarak elde edilen heteroyapı, TiO₂'nin foto-aktivasyonunun görünür bölgeye doğru genişlemesini sağlamıştır. Ayrıca, CuO-TiO₂ heteroyapısında, bant aralığında meydana gelen daralma sayesinde heteroyapı daha fazla ışığı soğurabildiği için e^-h^+ çifti oluşumunda artış meydana gelmiştir. Böylece fotokatalitik verimliliğin artması sağlanmıştır (Cinar ve ark., 2020). Söz konusu çalışmada CuO'nun düz bant potansiyel (E_{fb}) değeri Mott-Schottky ölçümü ile 1,43 V olarak hesaplanmış olup CuO'nun enerji bant diyagramının çiziminde yardımcı olmuştur. CuO'nun, $O_2 / \cdot O_2^-$ redoks potansiyelinden daha negatif iletim bandı potansiyeline sahip olması CuO yarı iletkeninde $\cdot O_2^-$ radikallerinin oluşmasını sağlamıştır. Oluşan bu $\cdot O_2^-$ radikalleri, $\cdot OH$ radikallerinin oluşumuna katkıda bulunabilmektedir (Liu ve ark., 2017). Ayrıca, CuO'nun dar bant aralığına sahip olması, heteroyapılı fotokatalizörün görünür ışık altında soğurum kapasitesine önemli ölçüde katkıda bulunduğu için daha fazla $\cdot O_2^-$ ve $\cdot OH$ radikal oluşumunu sağlamıştır. Bu sayede, CuO-TiO₂ heteroyapısının fotokatalitik verimliliği artmıştır. Sonuç olarak, oksitlerin tek başına sahip oldukları fotokatalitik verimle kıyaslandığında CuO-TiO₂ heteroyapısının daha yüksek fotokatalitik aktivite sergilediği belirlenmiştir. Bu tez çalışmasında da SnO₂'nin fotokatalitik aktivitesi üzerindeki sınırlamaları azaltmak için

SnO₂ nanofiber yüzeylerine, CuO parçacıkları dekore edilerek CuO-SnO₂ heteroyapıları elde edilmiştir.



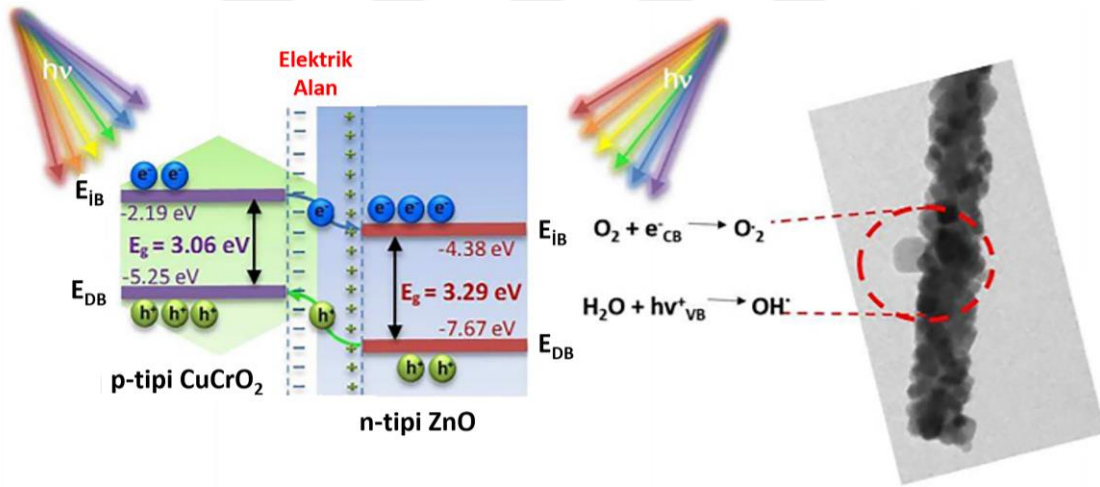
Şekil 3.6. Geniş bant aralığına sahip TiO₂'nin (3,18 eV) dar bant aralığına sahip CuO yarı iletkeni (1,62 eV) ile oluşturduğu heteroyapının şematik gösterimi (MM: Metilen mavisi) (Cinar ve ark., 2020 kaynağından alıntı yapılmıştır)

3.1.4.3. SnO₂'nin p-n heteroyapı oluşturması

SnO₂'nin fotokatalitik aktivitesinin geliştirilmesine yönelik bir diğer yaklaşımda; n-tipi SnO₂'nin, p-tipi başka bir yarı iletken malzemeyle birlikte kullanımınıdır. Bu sayede, p-n yarı iletkenlerinin birleşim bölgesinde bir elektrik alan meydana gelmekte ve bu elektrik alan e^-h^+ çiftlerinin önemli ölçüde birbirlerinden ayrılmasını sağlamaktadır (Guo ve ark., 2017a; Derikvandi ve Nezamzadeh-Ejhih, 2017).

Son zamanlarda yapılan çalışmalar bakır esaslı delafosit yapıları malzemelerin hem kendilerinin hem de p-n heteroyapılı bileşiklerinin hidrojenin sudan ayrıştırılması ve atıksulardaki boyaların giderilmesi gibi fotokimyasal reaksiyonlarda umut vadettiğini göstermiştir (Xiong ve ark., 2015; Ahmad ve ark., 2017). Delafosit yapısı, bu malzemelerde hem yük taşıyıcıların yüksek hareketliliğe (mobilité) sahip olmasını hem de elektron-boşluk çiftlerinin birbirlerinden efektif olarak ayrılmasını sağlamaktadır. Bu özellik, araştırmacıları delafositleri katalizör olarak kullanma düşüncesine teşvik etmiştir (Santra ve ark., 2013; Dong ve ark., 2014). Görünür bölge geçirgenliğine sahip bir delafosit olan CuCrO₂, çeşitli optoelektronik ve fotokataliz uygulamaları için önemli bir malzeme olarak kabul edilmektedir. Verilen bilgilerin daha iyi anlaşılabilmesi için

n-tipi ZnO ile p-tipi CuCrO₂'nin oluşturduğu p-n heteroyapısının şematik gösterimi Şekil 3.7'de verilmiştir. n-tipi ZnO ve p-tipi CuCrO₂ bir araya getirildiğinde taşıyıcı konsantrasyon farklılığı nedeniyle n-tipi yarı iletken, p-tipi yarı iletkene doğru elektron akışı gerçekleşmektedir. Benzer şekilde, p-tipi yarı iletken n-tipi yarı iletkene doğru da boşluk akışı gerçekleşmektedir. Bu sırada CuCrO₂'nin Fermi enerji seviyesi yükselirken, ZnO'nun Fermi enerji seviyesi düşmektedir. Bu durum her iki malzemede de Fermi enerji seviyeleri eşitlenene kadar devam etmekte olup, CuCrO₂-ZnO temas bölgesinin p-tipi yarı iletken tarafında negatif yükler, n-tipi yarı iletken tarafında ise pozitif yükler bulunmaktadır. Bu sayede, CuCrO₂-ZnO birleşim bölgesinde bir dahili elektrik alan oluşmaktadır. Oluşan elektrik alan sayesinde, p-tipi yarı iletkenin iletim bandında oluşan e^- 'ler n-tipi yarı iletkenin iletim bandına, n-tipi yarı iletkenin değerlilik bandında oluşan h^+ 'lar ise p-tipi yarı iletkenin değerlilik bandına doğru akmaktadır. Bu sayede e^-h^+ çiftleri etkili bir şekilde birbirinden ayrılabilir (Baylan ve ark., 2019).



Şekil 3.7. p-tipi CuCrO₂ yarı iletkeninin n-tipi ZnO yarı iletkeni ile oluşturduğu p-n heteroyapısının şematik gösterimi (Baylan ve ark., 2019 kaynağından alıntı yapılmıştır)

ZnO'nun iletim bandındaki e^- 'ler O_2 oluşturmak üzere O_2 ile reaksiyona girerken, CuCrO₂'nin değerlilik bandındaki h^+ 'lar da OH^- 'leri hidroksil radikallerine dönüştürmek üzere H_2O ile reaksiyona girmektedir (Dong ve ark., 2014; Stevanovic ve ark., 2014). Sonuç olarak, bu iki malzemenin ayrı ayrı kullanıldığı duruma kıyasla birlikte kullanılmaları durumunda daha yüksek fotokatalitik verim elde edilmiştir. Yukarıda verilen bilgilerden yola çıkılarak tez çalışmasının bir bölümünde p-tipi elektriksel iletkenlik gösteren delafosit CuCrO₂ nanoparçacıkları, n-tipi elektriksel

iletkenlik gösteren SnO₂ nanofiberlerine dekore edilerek yüksek fotokatalitik aktivite sergileyen p-n heteroyapıları elde edilmiştir.

3.1.4.4. SnO₂'nin piezoelektrik malzemeler ile heteroyapı oluşturması

Fotokataliz uygulamalarında pekçok ayrı yaklaşım denenmiş olmasına rağmen yük taşıyıcıların verimli bir şekilde ayrılması hala istene seviyede değildir (Li ve ark., 2020). Son zamanlarda, yük ayrımını kolaylaştırmak için piezoelektrik, piroelektrik ve ferroelektrik fotokatalizörlerin kullanıldığı yöntemler üzerinde durulduğu görülmektedir (Wang ve ark., 2019; Li ve ark., 2020). Bu yaklaşımlar çerçevesinde, piezoelektrik malzemelerin kullanımı dikkat çekmektedir. Piezoelektrik bir kristalde; mekanik gerilim altında pozitif ve negatif yükler (iyonlar) ayrılarak çift-kutuplu bir yapı oluşmaktadır (kutuplanma). Yani kutuplanma kendiliğinden gerçekleşmemekte, mekanik gerilim gibi bir dış etkene ihtiyaç duymaktadır. Bu bağlamda, piezoelektrik davranış; malzemeye etkileyen mekanik bir gerilimin elektrik yüküne dönüştürülmesi olarak tanımlanır.

Piezoelektriklerin bir alt kolu olan piroelektrikler kendiliğinden kutuplanma davranışı sergilerken, piroelektriklerin de bir alt kolu olan ferroelektrikler ise hem kendiliğinden kutuplanma potansiyeline sahiptirler hem de kutuplanmanın yönü bir elektrik alan altında ters yöne çevrilebilmektedir. Bu tip malzemelerdeki kutuplanma davranışının ortaya çıkaracağı elektrik alan oluşumu, fotokatalizör uygulamalarında taşıyıcı yüklerin ayrılmasını önemli ölçüde hızlandırabilir. Elektrik alanının varlığı, uyarılan yük taşıyıcıların ayrılması için bir itici güç oluşturur. Ancak, sadece yük taşıyıcıların ayrılmasını sağlamak tek başına yeterli değildir. Elektrik alan, uyarılmış yük taşıyıcıları ayırabilmesine rağmen, serbest taşıyıcılar tarafından statik alan zamanla doldurulabilir ve sonuç olarak fotokataliz reaksiyonu sonlanabilir (Jia ve ark., 2019). Fotokatalizörün yüksek performans sergileyebilmesi için fotokatalizördeki yük taşıyıcıların ayrılma sürecinin sürekli olarak sağlanması önem arz etmektedir. Piezoelektrik malzemelerde uygulanan bir mekanik yük ile malzemenin paralel yüzeyleri arasındaki elektriksel potansiyel (piezopotansiyel) değiştirilebilmektedir. Ayrıca piezopotansiyel, yük taşımını önemli ölçüde etkileyebildiği için malzemenin optoelektronik performansının gelişmesini de sağlayabilir. Bu durum, bir piezoelektrik ile bir yarı iletkenin biraraya gelmesiyle oluşan heteroyapılı malzemelerde "piezofototronik etki" varlığı olarak bilinir (Wu ve ark., 2016). Özet olarak, piezoelektrik davranış da sergileyen bir ferroelektrik malzemenin kendiliğinden

kutuplanma potansiyelinden kaynaklı dahili elektrik alanı, yarı iletken malzemedeki yük taşıyıcıların ayrımını kolaylaştırdığından yarı iletken fotokatalizörlerin fotokatalitik aktivitesini artırmak için kullanılabilir (Dai ve ark., 2017a).

BaTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT), ZnSnO₃, Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PMN-PT), MoS₂, BiOIO₃, NaNbO₃, BiFeO₃ ve Bi₂O₂(OH)(NO₃) gibi piezoelektrik malzemeler kataliz için en ideal malzemelerdir (Kaya ve ark., 2019; Li ve ark., 2015; Lo ve ark., 2015; Huang ve ark., 2017; Wu ve ark., 2018; Zhao ve ark., 2019). Piezoelektrik malzemelerde uygulanan mekanik yüke karşı alınan elektrik yükünü ifade eden elektriksel özellik, piezoelektrik yük katsayısı (d) olarak tanımlanmaktadır. PMN-PT dikkate değer bir “d” değeri ortaya koymaktadır (2500 pC/N) (Luo ve ark., 2010). Bu değer, geleneksel seramiklere ait değerlerden çok daha yüksektir. Örneğin, tek kristal (1-x)PMN-xPT'nin (x=0,30-0,35) piezoelektrik yük katsayısı, BaTiO₃'ün yük katsayısının 30, ZnO'nun yük katsayısının ise 90 katıdır (Xu ve ark., 2013). Böylesine yüksek bir piezoelektrik yük katsayısına sahip olan PMN-PT'nin hem kendisinin hem de başka yarı iletkenlerle oluşturduğu kompozit yapıların fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi önem arz etmektedir (Dai ve ark., 2017b). Söz konusu özellikler göz önünde bulundurularak, bu tez çalışmasının bir bölümünde yük taşıyıcıların ayrılmasını hızlandırmak amacıyla perovskit kristal yapıya sahip PMN-PT parçacıkları, SnO₂ nanofiberine dekore edilerek SnO₂'nin fotokatalitik özellikleri geliştirilmeye çalışılmıştır.

3.2. Deneysel Çalışmalar

3.2.1. SnO₂ nanofiberlerinin sentezi

Bu tez çalışmasının ilk basamağında SnO₂ nanofiberleri elektro-eğirme yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Çalışma kapsamında üretilen SnO₂ nanofiberlerinin eldesinde kullanılan tüm başlangıç bileşenleri/kimyasallar ve kullanım amaçları Çizelge 3.1'de verilmiştir. Ticari olarak temin edilen kimyasallar ilave bir temizleme veya saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır.

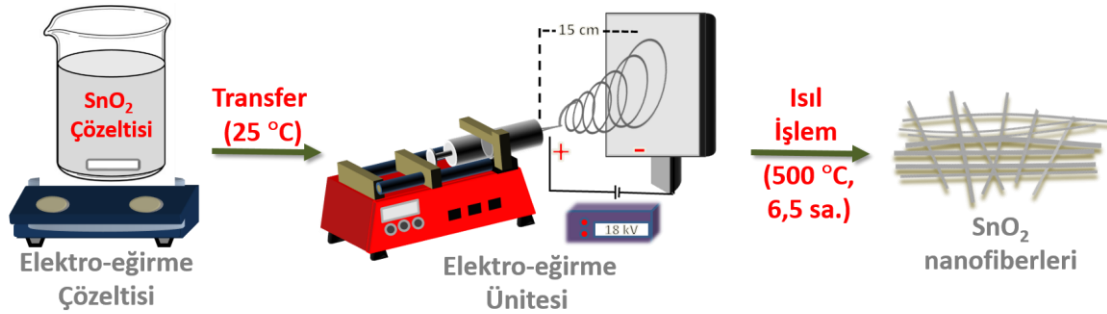
SnO₂ nanofiberlerinin üretim basamakları şematik olarak Şekil 3.8'de gösterilmektedir. İlk adımda, SnCl₄·5H₂O'den (Sn kaynağı) hazırlanan çözelti elektro-eğirme yöntemiyle alüminyum altlık üzerine kompozit fiberler biriktirilmiştir. İkinci

aşamada ise alüminyum altlık üzerinde biriken kompozit fiberler ısıtılarak SnO₂ nanofiberleri elde edilmiştir.

Çizelge 3.1. SnO₂ nanofiberlerinin elde edilmesinde kullanılan başlangıç bileşenleri/kimyasallar ve kullanım amaçları

Kimyasal Adı	Kimyasal Formülü	Amacı
Kalay tetraklorür pentahidrat	SnCl ₄ ·5H ₂ O (%99, Sigma Aldrich)	Sn kaynağı
Polivinilpirolidon (PVP)	(C ₆ H ₉ NO) _n (M=1.300.000, Sigma Aldrich)	Polimerleştirici
N, N-dimetilformamid (DMF)	C ₃ H ₇ NO (%99, Sigma Aldrich)	Çözücü
Etanol (EtOH)	C ₂ H ₅ OH (%99, Sigma Aldrich)	Çözücü

Sentez sürecinde ilk olarak uygun miktarlarda SnCl₄·5H₂O tartılarak oda sıcaklığında 6 mL etanol ve 6 mL DMF'den oluşan bir çözücü içerisinde 1 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözülmüştür. Optimum morfolojiye sahip SnO₂ nanofiberini elde etmek için farklı miktarlarda (0,8, 1,0, 1,2, 1,5 g) Sn kaynağı kullanılmıştır. Elde edilen çözeltiye 1,2 g PVP eklenerek beyaz renkli viskoz bir çözelti elde edilmiştir. Ardından çözelti şeffaf hale gelene kadar 48 °C'de 16 saat boyunca (650 rpm) karıştırılmıştır.



Şekil 3.8. SnO₂ nanofiber sentezinin şematik gösterimi

Elde edilen çözelti, ucunda paslanmaz çelik iğne (22 mm boy, 0,5 mm çap) bulunan polietilen bir şırıngaya aktarılmıştır. Ardından iğnenin ucuna, doğru akım (DA) güç kaynağı ile (Spellman SL30) bir elektrik potansiyel (18 kV) uygulanmıştır. Çözelti, bir şırınga pompası (KD Scientific) kullanılarak saatte 0,8 mL çözeltiyi alüminyum altlığa gönderecek şekilde pompalanmıştır. Tüm numuneler oda sıcaklığında, iğne ucundan 15 cm uzaklığa yerleştirilmiş bir alüminyum folyo (10x10 cm²) üzerinde toplanmıştır. Toplanan kompozit fiberler (her bir altlık üzerinde 2 mL çözelti) oda sıcaklığında gece boyunca kurutulduktan sonra herhangi bir organik maddenin

kalmaması için 4 °C/dk ısıtma hızı ile atmosfere açık koşullarda 500 °C'ye çıkartılarak 6,5 saat boyunca tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen nanofiberler alüminyum altlık üzerinden alınarak daha sonra kullanılmak üzere desikatör içerisinde saklanmıştır.

3.2.2. Karakterizasyon

Elektro-eğirme yöntemi ile biriktirilmiş kompozit fiberlerin ve ısıl işlem görmüş SnO₂ nanofiberlerin yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özellikleri; X-ışınları kırınımı (XRD), Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), X-ışını Fotoelektron Spektrometresi (XPS), Ultraviyole-görünür (UV-Vis) spektrofotometresi ve Potansiyostat/Galvanostat elektrokimyasal sistemi kullanılarak incelenmiştir. Fiberlerin faz analizleri, Bruker marka D8 Advance (40 kV, 40 mA) model XRD cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler; Cu-K α ($\lambda=0,154$ nm) ışıması ile Bragg-Brentano modunda, $2\theta=10^{\circ}$ - 80° aralığında, $2^{\circ}/dk$ tarama hızı kullanılarak yapılmıştır. Üretilen malzemelerin kristalit boyutları XRD desenindeki uygun pik/pikler üzerinden Debye Scherrer eşitliği (Eşitlik 3.8) kullanılarak hesaplanmıştır (Patterson, 1939). Eşitlikte, D; ortalama kristalit boyutunu, λ ; kullanılan X-ışını dalga boyunu, β ; radyan cinsinden pikin maksimum tepe yüksekliğinin yarısındaki tam genişliği (FWHM) ve θ ; radyan cinsinden Bragg kırınım açısını ifade etmektedir.

$$D = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.8)$$

Üretilen nanofiberlerin mikroyapıları, Tescan marka Maia3 Xmu model taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ile incelenmiştir. FE-SEM analizi öncesi numunelerin yüzeyi, saçtırmalı buhar biriktirme yöntemi kullanılarak Au ile kaplanmıştır. Nanofiberlerin kristal yapıları ve morfolojileri, Jeol marka Jem 2100F model geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak incelenmiştir. TEM incelemesinde kullanılacak her bir numune için 0,01 g nanofiber, 20 mL etanol içerisinde dağıtılmış ve boşluklu karbon film kaplı 200 mesh Cu grid (ızgara) üzerine damlatılmıştır. Numunelerin boyut ve dağılımları FE-SEM ve TEM ile elde edilen görüntüler üzerinden, ImageJ yazılımı kullanılarak en az 50 nanofiber çapı/boyutu ölçülerek

belirlenmiştir. Nanofiberde bulunan kimyasal bağların araştırılması ve ortamdaki polimerlerin uzaklaştırıp uzaklaştırılmadığının belirlenmesi için Vertex-70 Bruker marka Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) kullanılmıştır. Ölçümler, 4000-400 cm^{-1} frekans aralığında 2 cm^{-1} tarama basamağı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen numunelere ait tüm iyonik türlerin durumları, Thermo Scientific K α marka X-ışını Fotoelektron Spektrometresi (XPS) kullanılarak incelenmiştir. Spektrumlar, 0,1 eV'lik bir enerji adım aralığı ile kaydedilmiştir. Nanofiber numunelerinin optik özellikleri, 200-700 nm dalga boyu aralığında 3100-PC UV-Vis spektrofotometre kullanılarak incelenmiştir. Bu amaçla, 0,0125 g numune 20 mL saf su içerisinde sonikatör yardımıyla 5 dk boyunca dağıtılmış ve bu hazırlanan süspansiyondan 4 mL alınarak 50 mL'ye seyreltilmiştir. Seyreltilmiş süspansiyondan 3 mL kadar standart bir kuvars küvete alınarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. SnO₂ nanofiberlerinin hangi tip yarı iletken davranış (n-tipi/p-tipi) gösterdiğini belirlemek için Gamry Interface 1010B Potansiyostat/Galvanostat marka cihaz kullanılarak Mott-Schottky ölçümleri yapılmıştır. Mott-Schottky ölçümlerinde kullanılan numuneler film haline getirilmiştir. Bunun için flor katkılı kalay oksit (FTO) cam altlıklar kullanılmıştır. Bu işlem için öncelikle cam altlıklar 10'ar dk boyunca sırasıyla deterjan, saf su, aseton ve etanol içerisinde konulup ultrasonik banyo ortamında temizlenmiştir. Ardından cam altlıklar sıcak hava tabancası ile kurutulularak kaplamaya hazır hale getirilmiştir. Film haline getirilmek istenen SnO₂ nanofiberleri, 5 mL etanol içerisinde ultrasonik homojenizatör (Bandelin, UW 3100) ile 120 dk tutularak süspansiyon edilmiştir. Hazırlanan süspansiyon Mti marka Vtc-100 model döndürmeli kaplama cihazı kullanılarak cam altlıklar üzerine kaplanmıştır. Her defasında pipet yardımıyla süspansiyondan 100 μL kadar alınarak cam altlık üzerine damlatılmıştır. Kaplama işlemi, altlığın önce belirli bir süre düşük (500 rpm, 10 sn) ve sonra yüksek (3000 rpm, 30 sn) devirde döndürülmesi şeklinde, iki adımda gerçekleştirilmiştir. Bu işlem 40 defa tekrarlanmıştır. Elde edilen filmler, herhangi bir organik maddenin kalmaması için 3 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile 300 $^{\circ}\text{C}$ 'ye hava atmosferinde çıkartılarak 1 saat boyunca ısıtma işlemi tabii tutulmuştur. SnO₂ filmlerinin Mott-Schottky ölçümlerinde referans elektrot olarak Ag/AgCl (3,5 M KCl) elektrot, karşı elektrot olarak grafit çubuk ve tuz olarak pH değeri 7 olan 0,1 M Na₂SO₄ çözeltisi kullanılmıştır. Mott-Schottky grafikleri, 1 KHz'de -1,0 ile 1,0 V potansiyel aralığında elde edilmiştir. Ölçümü yapılan yarı iletkenin enerji bant konumları hakkında bilgi edinmek için Nernst denklemi yardımıyla oluşturulan

“dönüştürülmüş hidrojen elektrot (RHE)” potansiyel denklemi kullanılmıştır (Eşitlik 3.9).

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0,059 pH + E^{\circ}_{Ag/AgCl} \quad (3.9)$$

Eşitlikte E_{RHE} , dönüştürülmüş hidrojen elektrot potansiyelidir. $E_{Ag/AgCl}$ ise $E^{\circ}_{Ag/AgCl}=25$ °C’de 0,205 V’de Ag/AgCl referansına karşı deneysel olarak ölçülen potansiyeldir.

3.3. Araştırma Bulguları ve Tartışma

3.3.1. SnO₂ nanofiberlerin karakterizasyonu

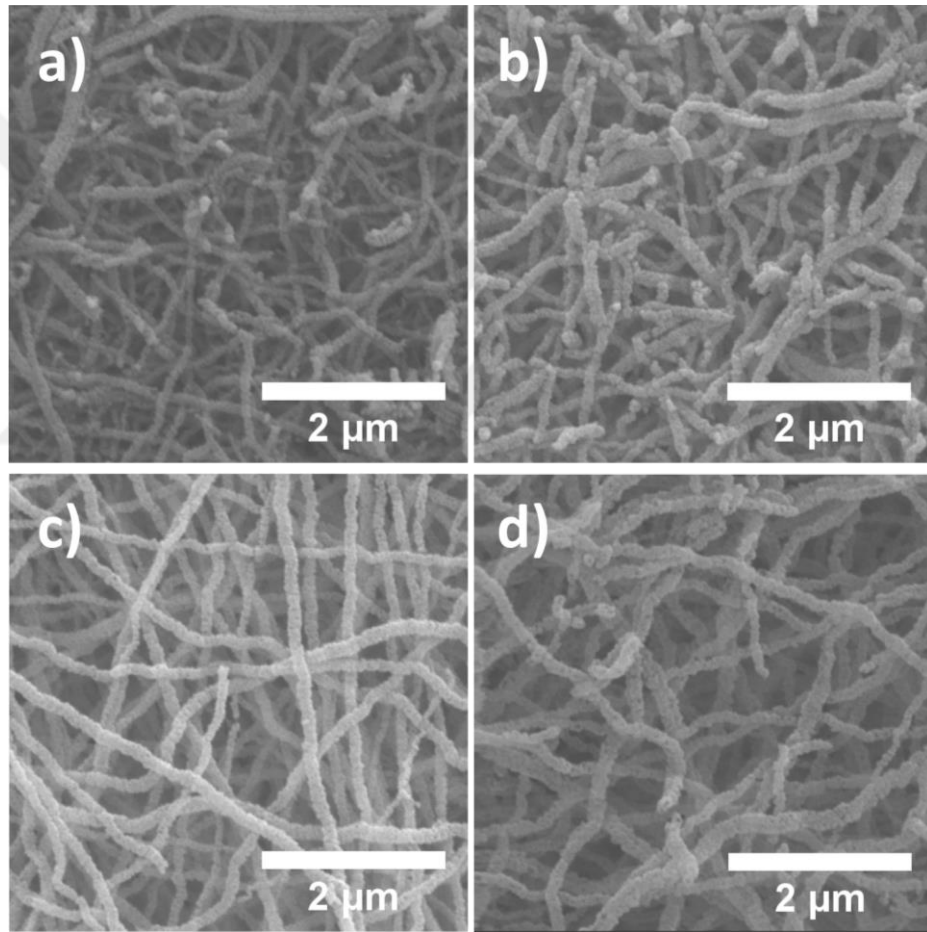
SnO₂ nanofiber eldesi için, tüm çözücü ve üretim şartları aynı tutulurken sadece SnCl₄·5H₂O’nin miktarı değiştirilerek (Çizelge 3.2), en uygun morfolojiye sahip SnO₂ nanofiber reçetesi oluşturulmuştur.

Çizelge 3.2. SnO₂ nanofiberlerinin eldesinde kullanılan başlangıç bileşenleri/kimyasalları

Sıra	SnCl ₄ ·5H ₂ O Miktarı (g)	DMF Miktarı (mL)	Etanol Miktarı (mL)	PVP Miktarı (g)	Şekil Numarası
1	0,8	6	6	1,2	3.9(a)
2	1,0	6	6	1,2	3.9(b)
3	1,2	6	6	1,2	3.9(c)
4	1,5	6	6	1,2	3.9(d)

Farklı miktarlarda SnCl₄·5H₂O başlangıç kimyasalı kullanılarak elektro-eğirme yöntemi ile elde edilen SnO₂ fiberlerinin 500 °C’de uygulanan ısıl işlem sonrası morfolojileri, FE-SEM ile incelenmiştir. Şekil 3.9(a) ve (b) sırasıyla 0,8 ve 1,0 g SnCl₄·5H₂O kullanılarak üretilen fiberlerin tavlama sonrasına ait FE-SEM görüntüleri olup, fiberlerde bir homojenlik ve süreklilik söz konusu olmadığı ve kısa boyutlarda oldukları görülmektedir. 1,5 g SnCl₄·5H₂O kullanılarak üretilen fiberlerin, 0,8 ve 1,0 g SnCl₄·5H₂O kullanılarak üretilen fiberlerle kıyaslandığında daha düzenli bir morfolojiye sahip oldukları gözlemlenmiştir (Şekil 3.9(d)). Ancak Şekil 3.9(c)’de görülen 1,2 g SnCl₄·5H₂O kullanılarak üretilen fiberlerle kıyaslandıklarında; fiberlerin daha kısa ve kalın oldukları ve daha az homojen dağılım gösterdikleri görülmüştür. Heteroyapıların sentezinin, en uygun morfolojideki SnO₂ nanofiberleri üzerinden

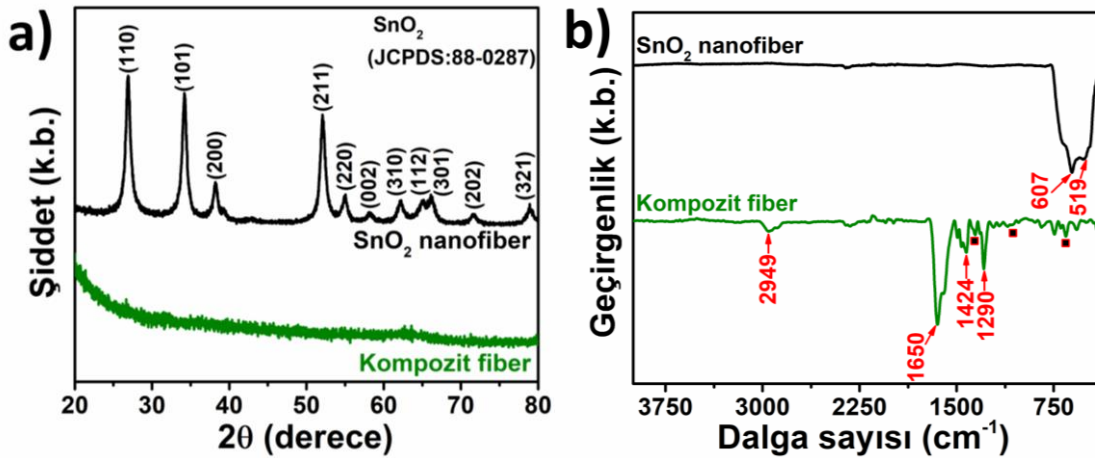
yürütüleceği göz önünde bulundurulduğunda; 1,2 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak üretilen fiberlerin diğer kompozisyon oranları ile elde edilen fiberlere nazaran sürekli yapıya sahip oldukları, daha homojen dizildikleri ve ortalama çaplarının (~ 147 nm) birbirine yakın oldukları gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, çalışmanın bundan sonraki aşamalarında 1,2 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ile elde edilmiş olan SnO_2 nanofiberi kullanılmıştır. Bölüm 3.1.1’de bahsedildiği gibi elektro-eğirme yönteminde amaç, polimer eriyiği veya çözeltisi kullanılarak elektrostatik kuvvetler yardımıyla küçük çaplarda ve süreklilik gösteren fiberler üretmektir. Bu tanıma en çok uyan SEM görüntüsü 1,2 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak elde edilen SnO_2 nanofiberine ait görüntüdür (Şekil 3.9(c)).



Şekil 3.9. Farklı miktarlarda ((a) 0,8, (b) 1,0, (c) 1,2 ve (d) 1,5 g) $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak elde edilmiş SnO_2 nanofiberlerin FE-SEM görüntüleri

Elektro-eğirme ile biriktirilmiş fiberlerin ve ısıl işlem görmüş nanofiberlerin XRD desenleri Şekil 3.10(a)’da verilmektedir. Şekil 3.10(a)’da verilen kompozit fiberlere ait belirgin herhangi bir pik görülmemekte, bu da biriktirilmiş haldeki fiberlerin amorf yapıda olduklarını kanıtlamaktadır. Şekil 3.10(a)’da verilen SnO_2

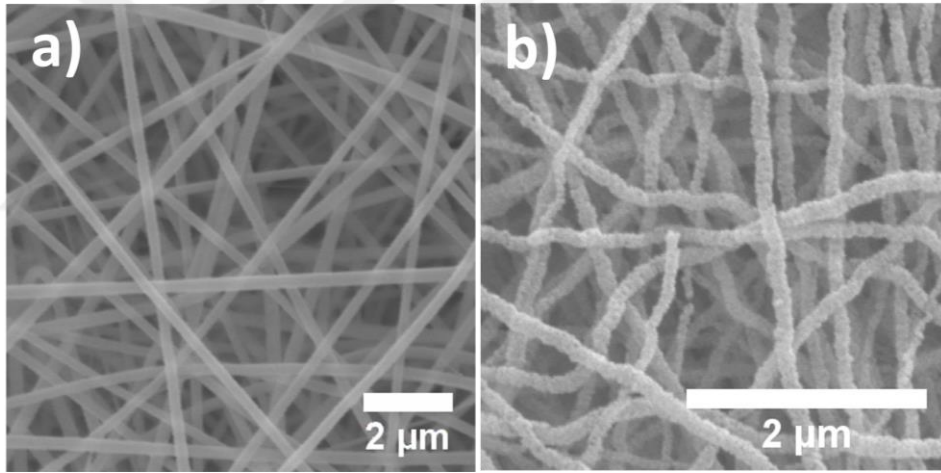
nanofiber deseni ise, 500 °C’de ısıtılmış fibere aittir. Bu XRD desenindeki piklere ait 2θ değerleri, SnO₂’nin rutil yapısına (tetragonal) (JCPDS:88-0287) sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca, SnO₂’ye ait piklerin dışında herhangi bir safsızlık pikine rastlanmamıştır. Bu sonuç, ısıtılmış organik bileşiklerin başarılı bir şekilde uzaklaştırıldığını destekler niteliktedir. Ek olarak SnO₂’nin kristalit boyutu, (110) ve (101) düzlemlerine ait pikler üzerinden Debye Scherrer denklemi kullanılarak, 26 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 3.10. Elektro-eğirme ile biriktirilmiş fiberlerin ve ısıtılmış SnO₂ nanofiberlerin (a) XRD desenleri ve (b) FT-IR spektrumları

Elektro-eğirme ile elde edilen kompozit fiberlerin ve ısıtılmış SnO₂ nanofiberlerinin FT-IR spektrumları Şekil 3.10(b)’de verilmiştir. Kompozit fiberlerin FT-IR spektrumuna bakıldığında, PVP’nin karakteristik pikleri olan CH₂ asimetrik gerilme, CO gerilme, CH₂ bükülme ve CN gerilme titreşim bantları, sırasıyla 2949, 1650, 1424 ve 1290 cm⁻¹ de gözlemlenmiştir (Sui ve ark., 2006). Spektrumda 1360, 1105 ve 655 cm⁻¹’de (kareler ile belirtilen) gözlemlenen ilave pikler, kompozit fiberlerde DMF varlığını ortaya koymaktadır. Kompozit fiberlerin 500 °C’de ısıtılmış görmesinden sonra elde edilen tavllanmış SnO₂ nanofiberlerine ait spektrum, 607 ve 519 cm⁻¹’de olmak üzere sadece iki yeni titreşim bandı göstermiştir (Dharmaraj ve ark., 2006). 607 cm⁻¹’deki pik, yüzey oksit gruplarının yoğunlaşmasıyla oluşan oksijenin antisimetrik Sn-O-Sn gerilme titreşimi ile ilişkilendirilebilir. İkinci pik ise SnO₂’nin oluştuğunu gösteren Sn-O’nun karakteristik gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. Kompozit fibere ait spektrumda bulunan piklerin numunenin spektrumunda bulunmaması, ısıtılmış vasıtasıyla tüm organik bileşiklerin başarılı bir şekilde uzaklaştırıldığını göstermektedir.

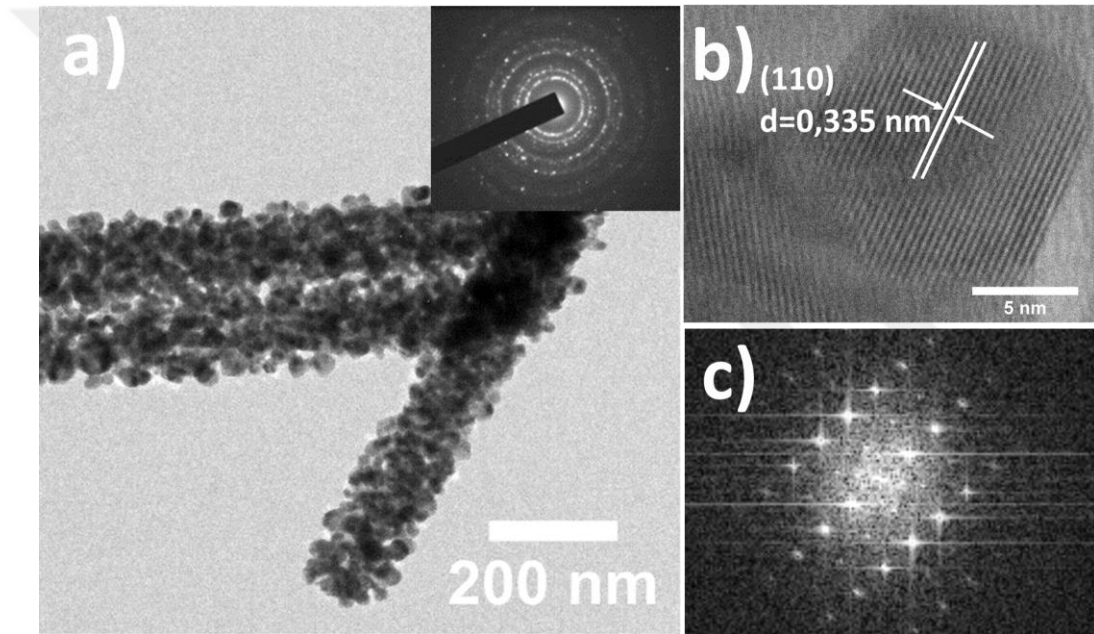
Elektro-eğirme yöntemi ile biriktirilmiş kompozit fiberlerin ve bu kompozit fiberlere uygulanan ısı işlem neticesinde elde edilen SnO₂ nanofiberlerinin morfolojileri, sırasıyla Şekil 3.11(a) ve (b)'de verilmiştir. Şekil 3.11(a)'da verilen kompozit fiberlere ait FE-SEM görüntüsünden de anlaşılacağı üzere; fiber yüzeylerinin oldukça pürüzsüz bir görünüme sahip olduğu ve fiber çaplarının da birbirlerine yakın oldukları görülmektedir. Kompozit fiberlere ait ortalama fiber çapı 226 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 3.11(b)'de verilen FE-SEM görüntüsü, tavlama sonrası elde edilen SnO₂ nanofiberlerine aittir. Bu nanofiberlerin sürekli olduğu ve bütünlüğünün korunduğu göstermekte olup, ısı işlem sonrası ortalama çaplarının yaklaşık %35 oranında azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca, daha önce FT-IR ve XRD analizleri ile de teyit edildiği üzere, tavlama sırasında organik bileşiklerin uzaklaştırılması ve kristalizasyon nedeni ile nanofiberlerin yüzeyinin pürüzlü hale geldiği görülmektedir (Şekil 3.10(b)).



Şekil 3.11. (a) Elektro-eğirme ile biriktirilmiş kompozit fiberlerin ve (b) tavllanmış SnO₂ nanofiberlerinin FE-SEM görüntüleri

Şekil 3.12(a)'da tavllanmış SnO₂ nanofiberlerine ait TEM görüntüsü verilmiştir. Bu görüntü, FE-SEM görüntüsü ile kıyaslandığında daha ayrıntılı bir morfolojik veri sunmakta olup, nanofiberlerin süreklilik gösterdiğini ve yüzeylerinin oldukça pürüzlü olduğunu ortaya koymaktadır. TEM görüntüsü üzerinden yapılan ölçümler neticesinde nanofiberlerin ortalama çapları 156 nm olarak hesaplanmıştır. Bu değer FE-SEM görüntüsü üzerinden yapılan ölçümle uyumluluk göstermektedir. Ayrıca, Şekil 3.12(a)'da iç resim olarak verilen seçilmiş alan elektron kırınımı (SAED), nanofiberlerin polikristal yapıya sahip olduğunu kanıtlamaktadır. Şekil 3.12(b)'de,

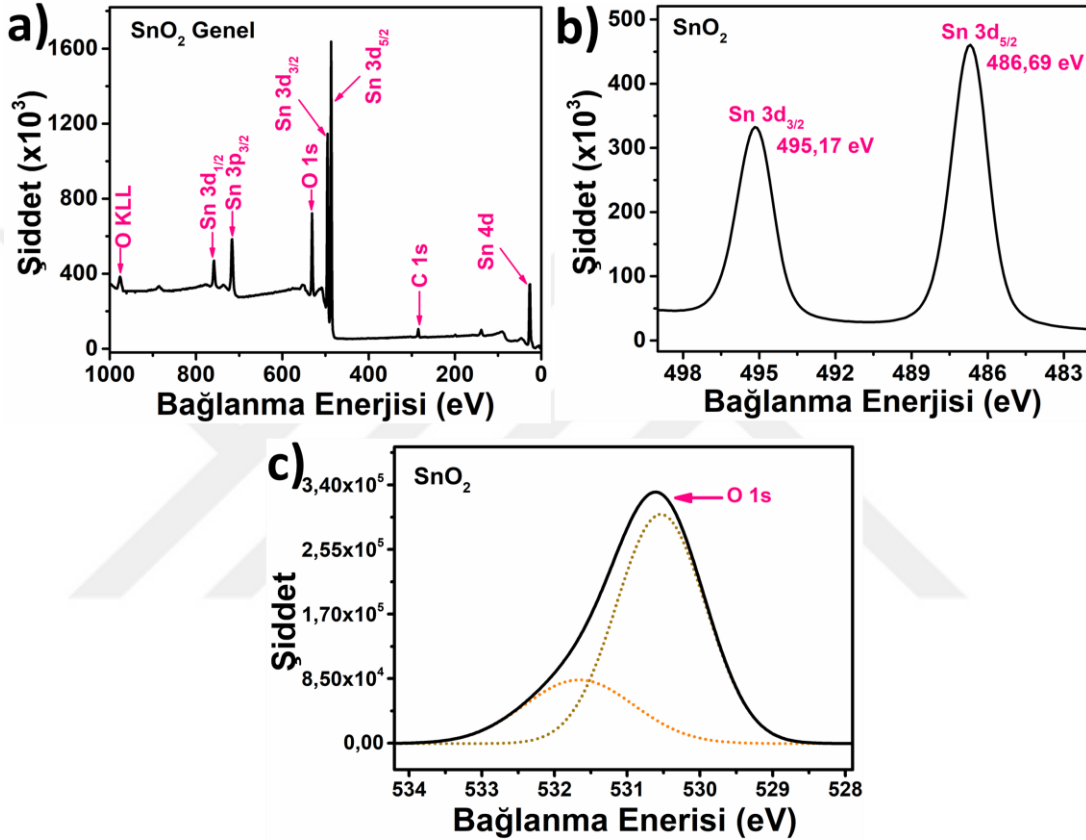
yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HR-TEM) görüntüsü verilmiş olup, şekil üzerinden yapılan ölçümler neticesinde komşu iki düzlem arasındaki mesafe 0,335 nm olarak bulunmuştur. Bu değer rutil SnO_2 'nin (110) düzlemleri arasındaki mesafe ile eşittir. Şekil 3.12(c)'de gösterilen Hızlı Fourier Dönüşümü (FFT) görüntüsü, HR-TEM görüntüsünden alınmış olup malzemenin tek kristalli doğasını ispatlamaktadır. Böylece, elektro-çgirme ile üretilen SnO_2 nanofiberlerinin polikristalin yapıda olduğu ve aslında rastgele yönlenmiş ve birbirine bağlanmış tek kristallerden oluştuğu söylenebilir. Ayrıca, nanofiberi oluşturan kristalitlerin ortalama büyüklüğü 28 nm olarak ölçülmüştür. Bu bulgu, XRD deseninden Debye Scherrer denklemi ile hesaplanan 26 nm'lik kristalit boyutu ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 3.12. Tavlanmış SnO_2 nanofiberlerinin (a) TEM (SAED deseni iç resim olarak verilmiştir), (b) HR-TEM ve (c) FFT görüntüleri

SnO_2 nanofiberlerinin yüzeylerindeki kimyasal bileşenler ve bağ durumları hakkında bilgi edinmek için XPS analizi yapılmıştır. Nanofiberlere ait genel spektrum Şekil 3.13(a)'da verilmiştir. Genel XPS spektrumunda kalay ve oksijene ait piklerin bulunması SnO_2 varlığını açıkça göstermektedir. Şekil 3.13(b)'de nanofiberlerin yüksek çözünürlüklü Sn 3d XPS spektrumu verilmiştir. 486,69 eV ve 495,17 eV bağlanma enerjilerinde bulunan iki keskin pik, sırasıyla Sn 3d_{5/2} ve Sn 3d_{3/2}'ye karşılık gelmekte olup bu pikler Sn⁺⁴'e ait karakteristik piklerdir. Şekil 3.13(c), SnO_2 'nin yüksek çözünürlüklü O 1s XPS spektrumunu göstermektedir. Nanofiberin O 1s spektrumu

530,55 eV ve 531,49 eV olarak iki farklı pik bileşenine ayrılabilir. 530,55 eV bağlanma enerjisindeki pik, SnO₂'nin latis boşlukları ile ilişkilendirilebilir. (Reddy ve ark., 2016). 531,49 eV bağlanma enerjisindeki pik, oksijen eksikliği olan bölgelerle ilişkilendirilebilir. Ayrıca bu pik bazı durumlarda yüzey üzerindeki oksijen veya hidroksit bileşenleri gibi adsorbe edilmiş türlerle de ilişkilendirilmiştir (Marikutsa ve ark., 2010; Zhang ve ark., 2016).

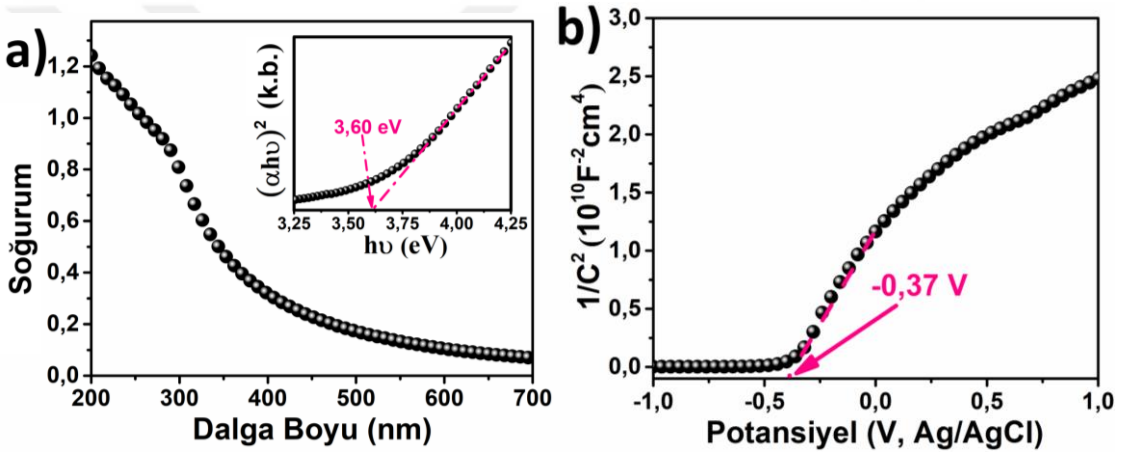


Şekil 3.13. SnO₂ nanofiberlerinin (a) genel, (b) Sn 3d ve (c) O 1s XPS spektrumları

Yarı iletken malzemelerin fotokatalitik etkinliği; soğurum kapasitesi, dalga boyu aralığına, soğurum pik pozisyonuna ve ışık kaynağı ile etkileşimlerine bağlıdır. Bu nedenle, SnO₂ nanofiberlerinin optik özellikleri 200-700 nm dalga boyu aralığında bir UV-Vis spektrofotometre kullanılarak incelenmiştir. SnO₂'ye ait optik soğurum spektrumu Şekil 3.14(a)'da verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere nanofiberler, görünür bölge aralığına yakın olan ultraviyole dalga boyu bölgesinde soğurum göstermektedir. SnO₂ için soğurum kıyısı 344 nm olarak belirlenmiştir. SnO₂ nanofiberlerine ait bant aralığı aşağıda verilen Tauc denklemini (Eşitlik 3.10) kullanılarak hesaplanmıştır (Tauc ve ark., 1966).

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (3.10)$$

Bu eşitlikte α ; soğurum katsayısını, $h\nu$; foton enerjisini, A ; bir sabit değeri, n ; yarıiletkenlerin optik geçişlerini tanımlayan bir indeks değerini ve E_g ; malzemenin optik bant enerji aralığını ifade etmektedir. Yapılan hesaplama neticesinde SnO₂ nanofiberlerinin bant aralığı 3,60 eV olarak hesaplanmış olup, Şekil 3.14(a)'da iç resim olarak verilmiştir. Bu değer literatürde SnO₂ için bildirilen (3,27-3,90 eV) değerlerle uyumaktadır (Williams, 2007; Bargougui ve ark., 2015; Pálinkás ve ark., 2017; Lim ve ark., 2019).



Şekil 3.14. SnO₂ nanofiberlerinin (a) UV spektrumu (iç resim olarak $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ grafiğı) ve (b) Mott-Schottky grafiğı

SnO₂ nanofiberlerinin hangi tip yarı iletken davranış (n-tipi/p-tipi) gösterdiğinin belirlenmesi için Mott-Schottky ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde kullanılan film numunelerinin eldesinden ve ölçümde kullanılan diğer teçhizat ve kimyasallardan deneysel kısımda ayrıntılı bir şekilde bahsedilmiştir. Şekil 3.14(b), SnO₂ filmleri için elektriksel potansiyele karşılık $1/C^2$ değişimini göstermektedir. Burada C, yarı iletkenin kapasitansdır. Mott-Schottky grafiğinde, potansiyele karşı $1/C^2$ 'nin oluşturduğu eğrinin eğiminin bir n-tipi yarı iletken için pozitif, p-tipi yarı iletken için ise negatif olduğu bilinmektedir (Huang ve ark., 2016a). Mott-Schottky eğrisinin pozitif eğimi SnO₂'nin n-tipi bir yarı iletken olduğu anlamına gelmektedir. SnO₂ yarı iletkeninin bant konumu hakkında bilgi edinmek için deneysel kısımda verilen Eşitlik 3.9 kullanılmış olup SnO₂'nin düz bant potansiyeli (E_{fb}), -0,37 V olarak hesaplanmıştır. Bu değer vakum

seviyesinin -4,69 V altında bulunmaktadır. Hesaplanan E_{fb} ve E_g değerleri sayesinde SnO_2 'nin değerlilik bant enerji seviyesi -8,29 V olarak belirlenmiştir.

3.4. Sonuçlar

Tez çalışması kapsamında ilk olarak farklı miktarlarda $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ kullanılarak en uygun morfolojiye sahip SnO_2 nanofiberlerin eldesi için reçete belirlenmeye çalışılmıştır. Deneysel sonuçlar, 0,8-1,5 g aralığında yapılan çalışmalarda, 1,2 g $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ kullanılarak elektro-eğirme yöntemiyle elde edilen nanofiberlerin en uygun morfolojiye sahip olduğunu ortaya koymuştur. Hem 500 °C'de uygulanan ısıl işlem öncesinde hem de ısıl işlem sonrasında gerçekleştirilen XRD ve FTIR analizleriyle, tavlama sonrası numunelerde organik bileşiklerin giderildiği ve kristalin SnO_2 nanofiberlerin elde edilebildiği belirlenmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları neticesinde nanofiberlerin ortalama çapının 157 nm ve rutil yapısına sahip olduğu ortaya koyulmuştur. SnO_2 nanofiberlerinin optik özellikleri incelenmiş olup, bant aralığı 3,60 eV olarak ölçülmüştür. Potansiyostat/Galvanostat elektrokimyasal sistemi kullanılarak SnO_2 'nin n-tipi yarı iletkenlik sergilediği tespit edilmiştir. Başarılı bir şekilde elde edilen SnO_2 nanofiberleri, çalışmanın ilerleyen bölümlerinde heteroyapılı fotokatalizörlerin üretiminde kullanılmıştır.

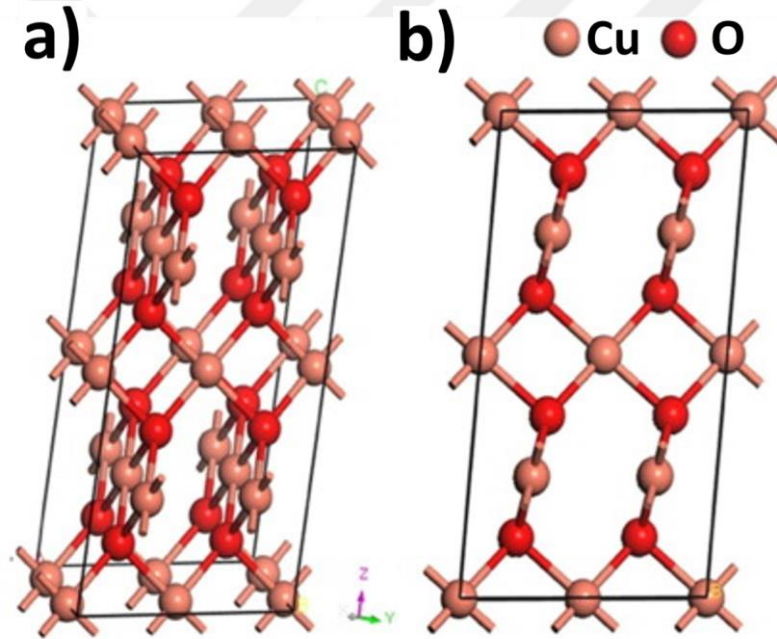
4. CuO-SnO₂ HETEROYAPILARI

Tez çalışmasının bu bölümünde, CuO (bakır oksit) parçacıkları hidrotermal yöntemle plaka-benzeri morfolojiye sahip olarak üretilmiştir. CuO parçacıkları ve SnO₂ nanofiberleri kullanılarak damlatma yöntemi ile heteroyapılar elde edilmiştir. Elde edilen CuO parçacıklarının ve CuO-SnO₂ heteroyapılarının mikroyapısal, morfolojik, optik ve elektrokimyasal özellikleri karakterize edilmiştir. Ek olarak, heteroyapılı fotokatalizörde CuO miktarındaki değişimin fotokatalitik aktiviteye etkisi sistematik olarak incelenmiştir.

4.1. Kaynak Araştırması

TiO₂, ZnO, SnO₂, CdS, WO₃, CuO vb. geçiş metal-oksitleri dikkat çekici fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı araştırmacılar tarafından oldukça ilgi görmektedir (Devi ve ark., 2020). Örneğin TiO₂, düşük maliyeti, toksik olmayan yapısı, yüksek fotokatalitik aktivitesi, uzun vadede kararlılığı ve kolay bulunabilirliği nedeniyle 1972'den beri en önemli metal-oksit fotokatalizörlerinden biri olarak bilinmektedir (Fujishima ve Honda, 1972; Sharma ve Lee, 2016). Ancak, bu malzeme geniş bant aralığına (3,00-3,20 eV) sahip olduğu için güneş ışığını yeteri kadar soğuramamaktadır. SnO₂ de TiO₂'ye benzer fiziksel, kimyasal ve fotokatalitik özellikler sergilemektedir (Dursun ve ark., 2018). Dikkat çekici metal-oksitlerden biri olan ZnO ise, yüksek kimyasal kararlılık, yüksek biyoyumumluluk ve düşük üretim maliyeti ile fotokataliz uygulamalarında öne çıkmaktadır (Sharma ve Lee, 2017). Ayrıca, çeşitli enerji dönüştürme işlemlerinde ve fotokatalitik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Ong ve ark., 2018). Ancak ZnO, geniş bant aralığı (3,10-3,37 eV), asidik ve alkali şartlarda çözünme göstermesi ve sadece UV bölgesinde soğurum göstermesi gibi bazı sınırlamalara sahiptir (Liu ve ark., 2013). Görünür ışıkla çalışan fotokatalizörlerin geliştirilmesinde, güneşten veya bir yapay görünür ışık kaynağından gelen ışığın soğurulması oldukça önemlidir. CdS (2,42-3,12 eV) ve WO₃ (2,40-2,80 eV) gibi diğer fotokatalizörler de geniş bant aralığı değerlerine sahiptirler. CuO, diğer metal-oksitlere kıyasla daha düşük bant aralığına (1,2-2,1 eV) sahip olduğu için neredeyse kızılötesi bölgeye kadar olan bütün görünür bölge ışığını soğurabilen ve bu sayede üstün fotokatalitik aktivite sergileyebilen bir yarı iletken oksittir (Xu ve Schoonen, 2000; Zhang ve ark., 2014; Sun ve ark., 2019).

Bakır oksit, en iyi bilinen p-tipi yarı iletken oksitlerdendir (Zhang ve ark., 2014). CuO'nun kristal yapısı ilk olarak 1933'te Tunell tarafından daha sonraki yıllarda ise tek dalga boyuna sahip X-ışını kullanılarak belirlenmiştir (Åsbrink ve Norrby, 1970). CuO'nun 3 boyutlu ve 2 boyutlu kristal yapıları sırasıyla Şekil 4.1(a) ve (b)'de verilmiştir (Raizada ve ark., 2020). CuO'nun kristal yapısı, IIIB geçiş metali monooksitlerinin genel kaya tuzu yapısının aksine, C2/c simetrisi ve birim hücre başına dört formül birimi ile monoklinikdir. CuO parçacıkları koyu kahverengimsi bir renge sahip olup yüksek sıcaklıkta hidrojen veya karbon monoksit maruz kaldıklarında metalik bakıra indirgenebilirler. CuO; elektrokimyasal aktivitesinin yüksek olması, süper termal iletkenlik ve termodinamik kararlılık göstermesi gibi mükemmel fiziksel ve kimyasal özellikler sergilemektedir (Soon ve ark., 2007).



Şekil 4.1. CuO'nun (a) 3 boyutlu ve (b) 2 boyutlu kristal yapılarının şematik gösterimi (Raizada ve ark., 2020)

CuO'nun boyutunda veya şeklinde meydana gelebilecek herhangi bir değişiklik bant aralığının değişmesine neden olabilmektedir. Bant aralığında meydana gelen değişiklikler ise CuO'nun optik özelliklerini önemli ölçüde değiştirebilmektedir. Ayrıca tane boyutu, tane sınırı, film kalınlığı gibi yapısal özellikler de bu yarı iletkenin elektriksel iletkenliğini önemli ölçüde etkileyebilmektedir (Nair ve ark., 1999). Bu nedenle CuO'nun elektriksel özelliklerinin, sentez yöntemine bağlı olarak değiştiği söylenebilir.

CuO'nun çeşitli morfolojilerde kolay ve düşük maliyetlerle üretilebilir olmasının yanı sıra dikkat çekici optik, elektriksel ve fizikokimyasal özelliklere sahip olması bu malzemeyi en önemli yarı iletkenlerden biri yapmaktadır. Ayrıca CuO, gaz sensörü, güneş pili, biyosensör, fotodedektör ve süperkapasitör olarak birçok önemli teknoloji alanında tercih edilmektedir. Ek olarak, son on yıl içerisinde inorganik ve organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında CuO kullanımı gözle görülür bir artış göstermiştir (Rahman ve ark., 2010; Wang ve ark., 2011; Zhang ve ark., 2011; Hua ve ark., 2013; Umadevi ve Christy, 2013).

Son yıllarda CuO, geleneksel n-tipi yarı iletkenlerle (TiO₂, SnO₂ ve ZnO) birlikte kullanılarak, daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip p-n heteroyapılı fotokatalizörler elde edilmektedir (Qin ve ark., 2011; Yu ve ark., 2015). CuO kullanılarak elde edilen heteroyapılar, bant aralığında oluşan daralma sayesinde daha fazla ışığı soğurmasının yanı sıra, p-n oluşumu sayesinde daha etkili bir şekilde yük ayrımının yapılabilmesi ile de yüksek fotokatalitik aktivite sergileyebilmektedir. İlk kez Xia ve arkadaşları tarafından birlikte çökeltme yöntemi kullanılarak CuO-SnO₂ nanokompozit fotokatalizörü üretilmiş ve fotokataliz uygulamalarında kullanılmıştır (Xia ve ark., 2007a). Bu çalışmada üretilmiş olan kompozit tozlar, standart Degussa P25 TiO₂ nanoparçacıkları ile kıyaslandığında daha yüksek fotokatalitik aktivite sergilemiştir. Elde edilen bu başarı neticesinde daha sonraki yıllarda başka araştırmacılar tarafından elektro-eğirme (Wang ve ark., 2018a), sprey piroliz (Selleswari ve ark., 2019), patlatma sentezi (Kumar ve ark., 2016), şerit döküm (Naya ve ark., 2015) ve hidrotermal sentez (Chen ve ark., 2014) gibi farklı yöntemler kullanılarak CuO-SnO₂ heteroyapıları ince film, fiber ve toz formlarında üretilmiştir. Üretilen bu kompozitler gaz sensörü (Bai ve ark., 2016), hidrojen eldesi (Zheng ve ark., 2010), boyaların giderilmesi (Xia ve ark., 2007b; Dursun ve ark., 2020) ve lityum iyon pilleri (Li ve ark., 2010) gibi uygulamalarda kullanılmıştır.

Tez çalışmasının bu bölümünde CuO parçacıklarının hidrotermal yöntemle üretimi ve üretilen CuO parçacıklarının SnO₂ nanofiberleri ile oluşturdukları heteroyapıların mikroyapısal, morfolojik, optik ve elektrokimyasal özellikleri ele alınmıştır. Ek olarak, heteroyapıdaki CuO miktarında meydana gelen değişimin fotokatalitik aktiviteye etkisi sistematik olarak incelenmiştir. Bu tip heteroyapıların fotokataliz davranışının anlaşılması açısından, Cinar ve arkadaşlarının CuO-TiO₂ sistemi üzerine yaptığı çalışma örnek olarak verilebilir (Cinar ve ark., 2020). Bu çalışmada, dar bant aralığına sahip CuO yarı iletkeni kullanılarak elde edilen ve şematik

gösterimi daha önce Şekil 3.5'te verilmiş olan heteroyapının, bant aralığında oluşan daralma sayesinde daha çok ışığı soğurmasının yanı sıra, p-n oluşumu sayesinde de oluşturduğu elektrik alan ile daha etkili bir şekilde yük taşıyıcıların yeniden birleşmesini engelleyerek fotokatalitik verimlilik artırılabilmiştir.

4.2. Deneysel Çalışmalar

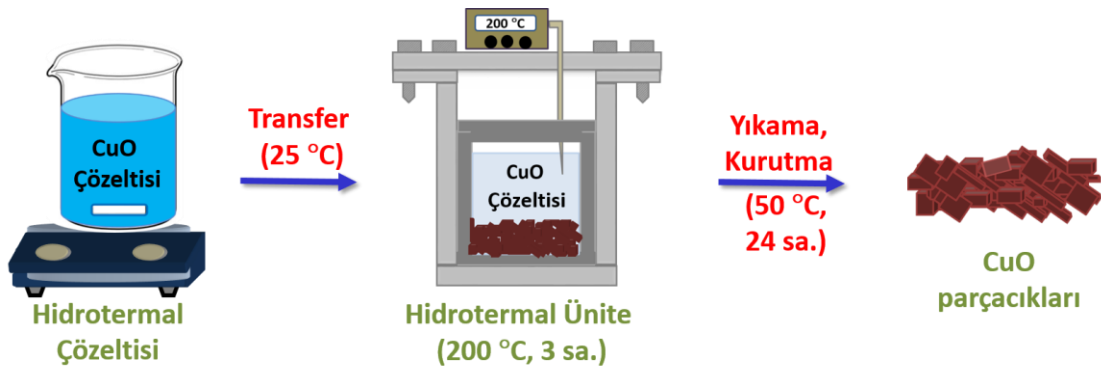
4.2.1. CuO parçacıklarının sentezi

CuO parçacıkları hidrotermal yöntemle üretilmiştir. CuO parçacıklarının üretiminde kullanılan tüm başlangıç bileşenleri/kimyasalları ve kullanım amaçları Çizelge 4.1'de verilmektedir. Ticari olarak temin edilen kimyasallar ilave bir temizleme veya saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır.

Çizelge 4.1. CuO parçacıklarının eldesinde kullanılan başlangıç bileşenleri/kimyasalları ve kullanım amaçları

Kimyasal Adı	Kimyasal Formülü	Amacı
Bakır asetat	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (%99, Alfa Aesar)	Cu-kaynağı
Sodyum hidroksit	NaOH (%99, Sigma Aldrich)	Mineralleştirici
Ultra saf su	H_2O (Direnç>18,2M Ω .cm)	Çözücü ve Temizlik
Etanol (EtOH)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (%99, Sigma Aldrich)	Temizlik

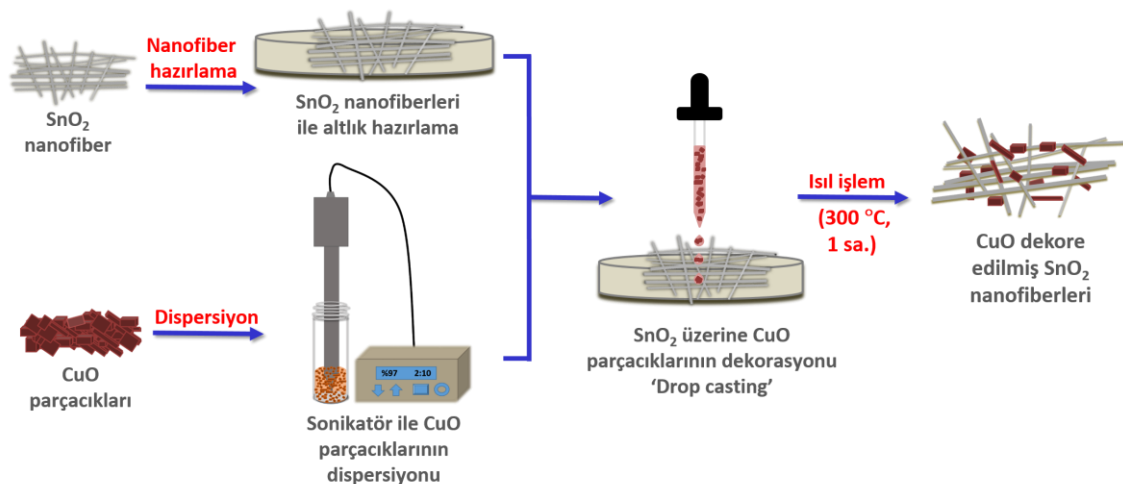
CuO parçacıklarının sentezinde, ilk olarak 12 mmol Cu kaynağı, içerisinde 45 mL saf su bulunan behere konularak 5 dk boyunca manyetik karıştırıcı vasıtasıyla karıştırılmıştır. Aynı zamanda 3,6 g NaOH, içerisinde 15 mL saf su bulunan başka bir behere konularak çözündürülmüştür. Ardından NaOH çözeltisi, içerisinde Cu kaynağı bulunan behere aktarılmıştır. Çözeltinin homojen hale gelmesi için 10 dk daha oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra hidrotermal üniteye aktarılmıştır. Hidrotermal ünite 200 °C'ye kadar ısıtılmış ve bu koşullar altında 3 saat bekletilmiştir. Daha sonra sistem oda sıcaklığına kadar 1 saat süreyle soğutulmuştur. Oluşan çökelti, sistemden alındıktan sonra sırasıyla saf su ve etanol ile üçer kez temizlenmiştir. Son olarak, fırında 50 °C'de 24 saat boyunca kurutulmuştur. CuO parçacıklarının üretim basamakları şematik olarak Şekil 4.2'de verilmektedir.



Şekil 4.2. CuO parçacık sentezinin şematik gösterimi

4.2.2. CuO dekoreli SnO₂ nanofiberlerinin hazırlanması

Geniş bant aralığına sahip SnO₂ yarı iletkeni ile dar bant aralığına sahip CuO'nun heteroyapı oluşturması durumunda, bant aralığında meydana gelen daralma sayesinde heteroyapı daha fazla ışığı soğurabileceği için e^-h^+ çifti oluşumunda artış meydana gelebilecek ve sonuç olarak fotokatalitik verimlilikte iyileşme söz konusu olabilecektir. Böyle bir heteroyapının üretimi için, hidrotermal yöntemle elde edilen CuO parçacıkları ve sentez süreci bölüm 3.2.1'de verilen SnO₂ nanofiberleri kullanılmıştır. CuO-SnO₂ heteroyapılarının üretim basamakları şematik olarak Şekil 4.3'te verilmektedir.



Şekil 4.3. CuO parçacıklarının, SnO₂ nanofiber yüzeylerine dekore edilmesinin şematik gösterimi

CuO-SnO₂ heteroyapıları, ısıl işlem görmüş SnO₂ nanofiberleri üzerine, disperse edilmiş CuO parçacıkları damlatılarak hazırlanmıştır. Bu amaçla, ağırlıkça farklı

yüzdelerdeki (%0,25, 0,35, 0,45, 0,55 ve 0,65) parçacıklar, 2 mL etanol içerisinde 1 saat boyunca ultrasonikatörde tutulmuştur. Elde edilen dispersiyon, 50 mg tavllanmış SnO₂ nanofiberlerinin üzerine 40 µL hacime sahip damlacıklar halinde damlatılmıştır. Numunelerin hazırlanması sırasında, SnO₂ nanofiberinin miktarı ve dispersiyon haldeki karışımın hacmi sabit tutulmuştur. Böylece farklı miktarlarda CuO parçacığı içeren bir dizi CuO-SnO₂ fotokatalizörü elde edilmiş olup, bu fotokatalizörler oda sıcaklığında 2 saat süreyle kurutulmuştur. CuO-SnO₂ heteroyapısındaki parçacıklar ve nanofiberler arasında bağlanmanın artırılabilmesine yönelik olarak numuneler 3 °C/dk ısıtma hızı ile 300 °C'ye 1 saat boyunca tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Tavlama atmosfere açık olarak gerçekleştirilmiştir.

4.2.3. Karakterizasyon

Hidrotermal yöntemle üretilmiş CuO parçacıklarının ve SnO₂ nanofiberleri ile oluşturdukları heteroyapıların yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özellikleri; X-ışınları kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), X-ışını Fotoelektron Spektrometresi (XPS), UV-Vis spektrofotometresi ve Potansiyostat/Galvanostat elektrokimyasal sistem kullanılarak incelenmiştir. CuO parçacıklarının ve CuO-SnO₂ heteroyapıların XRD analizleri Cu-K α ($\lambda=0,154$ nm) ışınması ile Bragg-Brentano modunda, $2\theta=20^{\circ}$ - 80° aralığında, $2^{\circ}/dk$ tarama hızı kullanılarak yapılmıştır. Parçacıkların ve heteroyapıların mikroyapıları FE-SEM ile incelenmiş olup FE-SEM öncesi numunelerin yüzeyi saçtırmalı buhar biriktirme yöntemi kullanılarak Au ile kaplanmıştır. CuO parçacıklarının ve SnO₂ nanofiberleri ile oluşturdukları heteroyapıların kristal yapıları ve morfolojileri TEM kullanılarak incelenmiştir. Numunelerin boyut ve dağılımları FE-SEM ve TEM ile elde edilen görüntüler üzerinden, ImageJ yazılımı kullanılarak en az 50 parçacık/fiber çapı/boyutu ölçülerek belirlenmiştir. CuO ve CuO-SnO₂ heteroyapısına ait tüm iyonik türlerin durumları XPS kullanılarak incelenmiştir. Parçacıkların ve heteroyapıların optik özellikleri, 200-900 nm dalga boyu aralığında UV-Vis spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir. CuO parçacıklarının hangi tip yarı iletken davranış gösterdiğini belirlemek için Mott-Schottky ölçümleri yapılmıştır. Ölçümü yapılan yarı iletkenin enerji bant konumları hakkında bilgi edinmek için Nernst denklemi yardımıyla oluşturulan dönüştürülmüş hidrojen elektrot (RHE) potansiyel denklemi (Eşitlik 3.9) kullanılmıştır.

4.2.4. Fotokataliz çalışmaları

SnO_2 nanofiberlerinin ve CuO parçacıkları ile oluşturdukları heteroyapılı numunelerinin fotokatalitik özellikleri, metilen mavisi (MM) kullanılarak incelenmiştir. Fotokataliz deneylerinde, görünür ışık (250 W, metal halojenür) kaynağı ve çalışmadaki ihtiyaçlara karşılık verecek şekilde üretilmiş olan su soğutmalı cam bir reaktör kullanılmıştır. Boyanın ilk konsantrasyonu 0,0625 mM'ye (20 ppm) ayarlanmıştır. İlk olarak, 50 mg fotokatalizör, 20 ppm boya içeren 100 mL saf su içerisine ilave edildikten sonra fotokatalizör ile boya çözeltisinin adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinin sağlanması için 30 dk boyunca karanlıkta karıştırılmıştır (200 rpm). Boya çözeltisi ile ışık kaynağı arasındaki mesafe 20 cm olarak ayarlandıktan sonra ışık açılmış ve belirli zaman aralıklarında reaktördeki süspansiyondan 3 mL kadar eppendorflara alınıp santrifüj edildikten sonra şırınga yardımıyla kuvars UV küvete aktarılmıştır. Ölçümler sırasında, bozunma miktarı UV-Vis spektrofotometre kullanılarak MM için ~664 nm'ye karşılık gelen maksimum soğurum değerleri üzerinden hesaplanmıştır. Boyanın bozunma yüzdesi, $\% \text{Bozunma} = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100$ formülü kullanılarak hesaplanmıştır. A_0 , boyanın başlangıçtaki soğurum değerine ait olup, A_t ise boyanın t anındaki soğurum değerini ifade etmektedir. Fotokataliz deneylerinde, MM çözeltilerinin başlangıç pH'ı, HCl ve NaOH kullanılarak belirli değerlere (pH= 4,0, 7,0 ve 10,0) ayarlanmıştır.

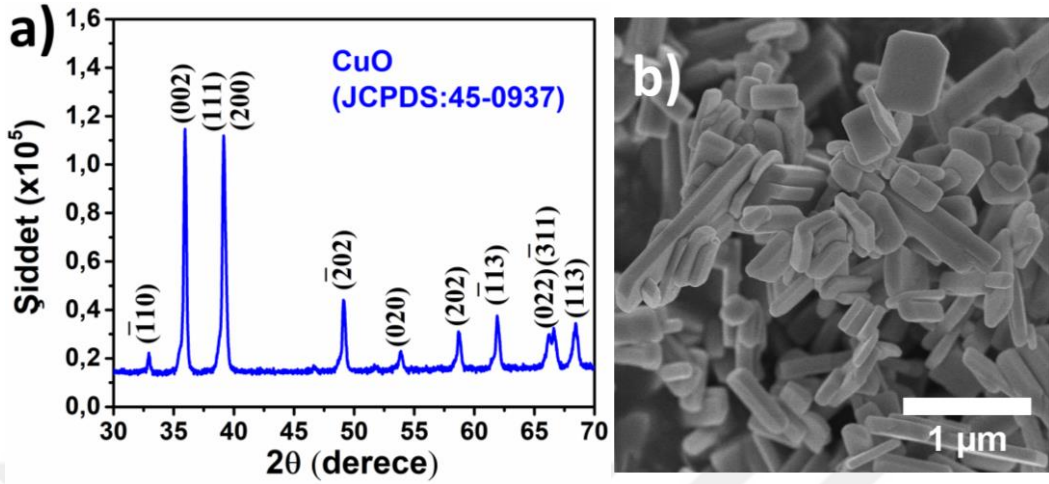
4.3. Araştırma Bulguları ve Tartışma

4.3.1. CuO parçacıklarının karakterizasyonu

Hidrotermal yöntemle üretilen CuO parçacıklarının kristal yapısı ve faz tanımlaması XRD analizi ile belirlenmiştir. Şekil 4.4(a)'da CuO parçacıklarına ait XRD deseni verilmiştir. XRD desenindeki piklere ait 2θ değerleri, CuO 'nun monoklinik tenorit yapısına (JCPDS: 45-0937) sahip olduğunu göstermektedir. Bu desendeki tüm pikler, CuO 'ya ait olup herhangi bir safsızlık pikine rastlanmamıştır.

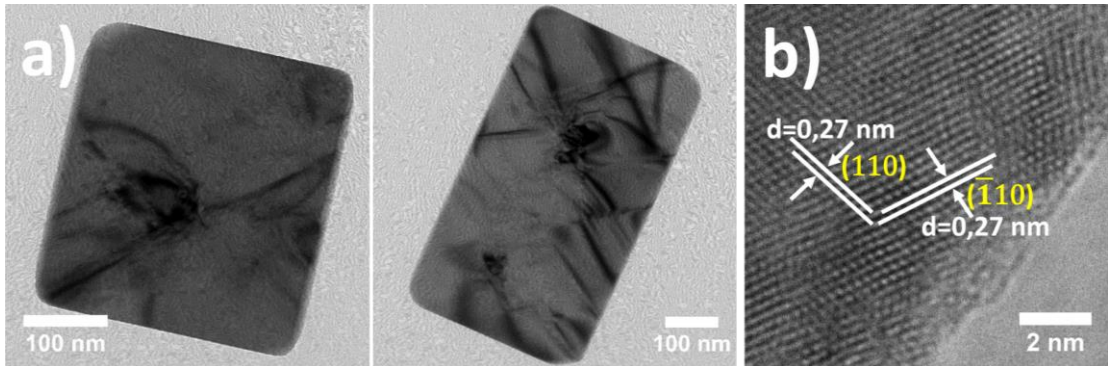
Şekil 4.4(b)'de üretilen CuO parçacıklarına ait FE-SEM görüntüsü verilmiştir. FE-SEM görüntüsü incelendiğinde, CuO parçacıklarının çeşitli boyutlarda (genişlik/uzunluk) ve plaka-benzeri morfolojilerde oldukları görülmüştür. FE-SEM görüntüleri üzerinden yapılan ölçümler neticesinde parçacıkların uzunluklarının 150 nm

ile 1,5 μm , genişliklerinin ise 40 nm ile 500 nm arasında olduğu tespit edilmiştir. CuO parçacıklarına ait ortalama kalınlık değeri ise ~ 89 nm olarak ölçülmüştür.



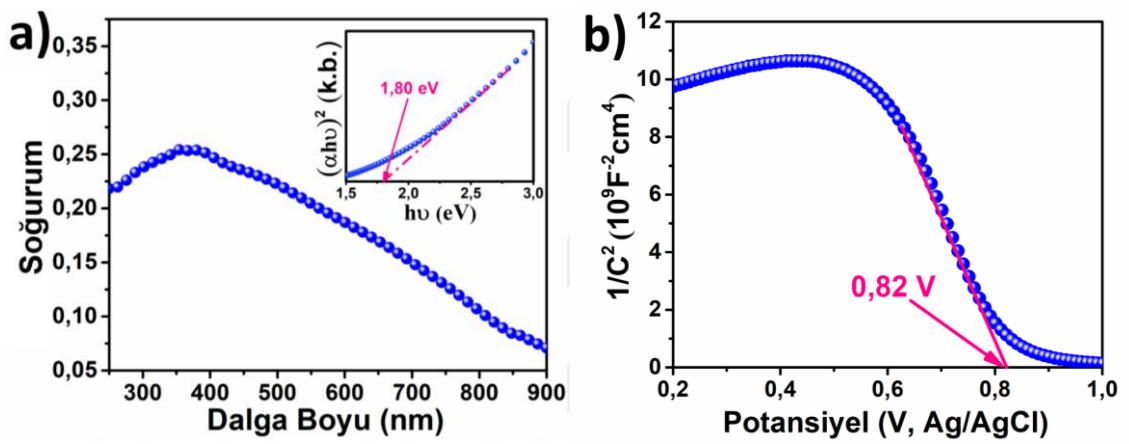
Şekil 4.4. CuO parçacıklarının (a) XRD deseni ve (b) FE-SEM görüntüsü

Şekil 4.5(a) ve (b)'de sırasıyla CuO parçacıklarına ait TEM ve HR-TEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.5(a)'da verilen TEM görüntülerinde farklı en/boy oranlarına sahip ve plaka-benzeri morfolojiye sahip iki ayrı CuO parçacığı görülmektedir. Bu şekilde çeşitli genişlik ve uzunluk değerlerine sahip parçacıkların TEM görüntülerinden alınan ölçümler, FE-SEM görüntüleri üzerinden yapılan ölçümleri doğrular niteliktedir. Şekil 4.5(b)'de ise CuO parçacığının yüzeyinden alınan HR-TEM görüntüsü verilmekte olup, şekil üzerinden yapılan ölçümler neticesinde komşu düzlemler arasındaki mesafeler 0,27 nm olarak bulunmuş olup, bu değerler CuO'nun (-110) ve (110) düzlemleri arasındaki mesafe değerleri ile örtüşmektedir.



Şekil 4.5. CuO parçacıklarının (a) TEM ve (b) HR-TEM görüntüleri

CuO parçacıklarının optik özelliklerinin incelenmesinde UV-Vis spektrofotometre kullanılmıştır. CuO parçacıklarına ait soğurum spektrumu Şekil 4.6(a)'da verilmiştir. Üretilen parçacıklar için, bu spektruma göre hem UV hem de görünür ışık bölgelerinde soğurum kapasitesine sahip oldukları söylenebilir. CuO parçacıkları için soğurum kıyısı 680 nm olarak belirlenmiştir. CuO parçacıklarına ait bant aralığı Tauc denklemi (Eşitlik 3.10) kullanılarak 1,80 eV olarak hesaplanmış olup, Şekil 4.6(a)'da iç resim olarak verilmiştir. Bu değer literatürde CuO için bildirilen değerlerle (1,2-2,1 eV) uyumluluk göstermektedir (Xiao ve ark., 2007; Mikami ve ark., 2019).



Şekil 4.6. CuO parçacıklarının (a) UV-Vis spektrumu (iç resim olarak $(ah\nu)^2-h\nu$ grafiği) ve (b) Mott-Schottky grafiği

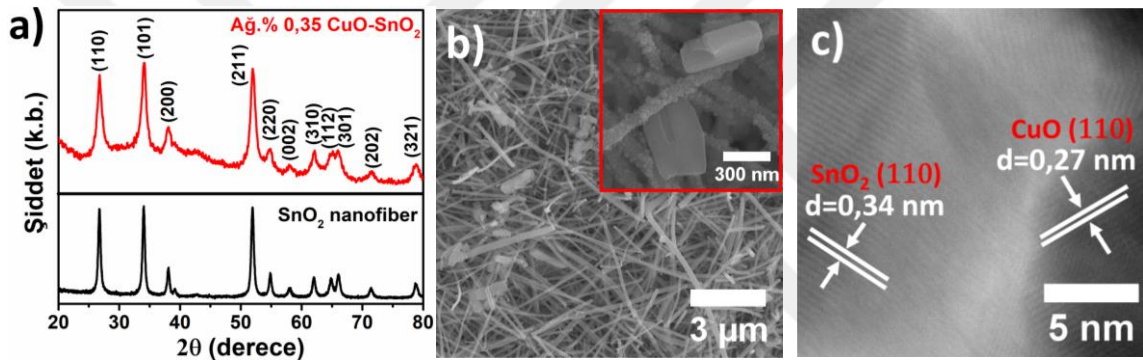
Şekil 4.6(b), CuO filmleri için elektriksel potansiyele karşılık $1/C^2$ değişimini göstermektedir. Mott-Schottky eğrisinin negatif eğimi CuO'nun p-tipi bir yarı iletken olduğu ortaya koymaktadır. CuO yarı iletkeninin bant konumu hakkında bilgi edinmek için deneysel kısımda verilen Eşitlik 3.9 kullanılmış olup CuO'nun düz bant potansiyeli (E_{fb}), 0,82 V olarak hesaplanmıştır. Bu değer, vakum seviyesinin -5,87 eV altında bulunmaktadır. Hesaplanan E_{fb} ve E_g değerleri sayesinde CuO'nun değerlilik bant enerji seviyesi -7,67 V bulunmuştur.

4.3.2. CuO-SnO₂ heteroyapılarının karakterizasyonu

Tez çalışmasının bu bölümünde, SnO₂ nanofiberleri üzerine farklı oranlarda CuO parçacıkları dekore edilmiş ve en iyi fotokatalitik aktivite sergileyen heteroyapının, yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özellikleri incelenerek

belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla ilk olarak, ağırlıkça %0,25, 0,35, 0,45, 0,55 ve 0,65 CuO içeren CuO-SnO₂ heteroyapıları hazırlanıp, fotokatalitik aktiviteleri test edilmiştir. En yüksek fotokatalitik aktivite ağırlıkça %0,35 CuO-SnO₂ heteroyapısı tarafından sergilenmiştir.

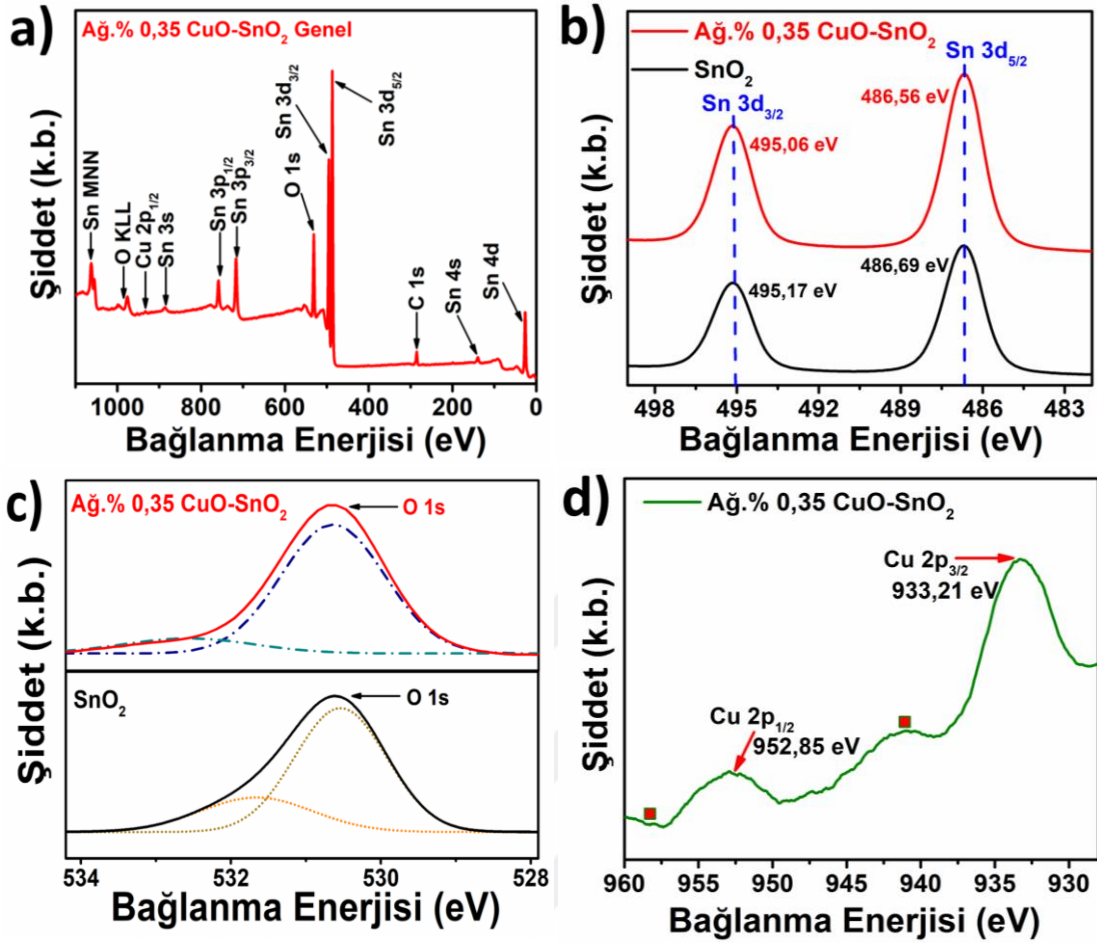
Şekil 4.7, sırasıyla SnO₂'nin ve ağırlıkça %0,35 CuO-SnO₂ heteroyapısının XRD desenlerini ve ağırlıkça %0,35 CuO-SnO₂ heteroyapısının FE-SEM ve TEM görüntülerini vermektedir. Şekil 4.7(a)'da 500 °C'de tavllanmış SnO₂ nanofiberinin XRD desenindeki tüm pikler, SnO₂'nin rutil yapısına (JCPDS:88-0287) aittir. CuO-SnO₂ heteroyapısına ait XRD deseni, SnO₂ nanofiberinin desenine benzerlik göstermekte olup, CuO'ya ait herhangi bir pik gözlemlenmemektedir. Bu durum, CuO'ya ait piklerin, SnO₂ nanofiberine ait piklerle örtüşebilme ihtimaline bağlanmıştır.



Şekil 4.7. (a) SnO₂ nanofiberinin ve ağırlıkça %0,35 CuO-SnO₂ heteroyapısının XRD desenleri (b) ağırlıkça %0,35 CuO-SnO₂ heteroyapısının FE-SEM ve (c) HR-TEM görüntüleri

Şekil 4.7(b)'de, ağırlıkça %0,35 CuO dekore edilmiş SnO₂ nanofiberlerinin morfolojisi ve mikroyapısal özelliklerini incelemek için genel ve yüksek büyütme (iç resim olarak) FE-SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülerden açıkça görüleceği gibi, CuO parçacıkları, nanofiberlerin arasında başarılı bir şekilde dağılmıştır. SnO₂ ile CuO arasında temas olup olmadığını belirleyebilmek için yapılan HR-TEM analizine ait görüntü Şekil 4.7(c)'de verilmiştir. 0,27 nm olarak ölçülen komşu iki düzlem arası mesafe değeri CuO'nun (110), 0,34 nm olarak ölçülen komşu iki düzlem arası mesafe değeri ise SnO₂'nin (110) düzlemleri arasındaki mesafeye karşılık gelmektedir. Bu görüntü ve elde edilen düzlemler arası mesafe değerleri, CuO parçacıkları ile SnO₂ nanofiberlerinin temas halinde olduklarını kanıtlamaktadır. Ek olarak bu sonuç, CuO ile SnO₂ arasında p-n heteroyapı oluşumunu da ortaya koymaktadır.

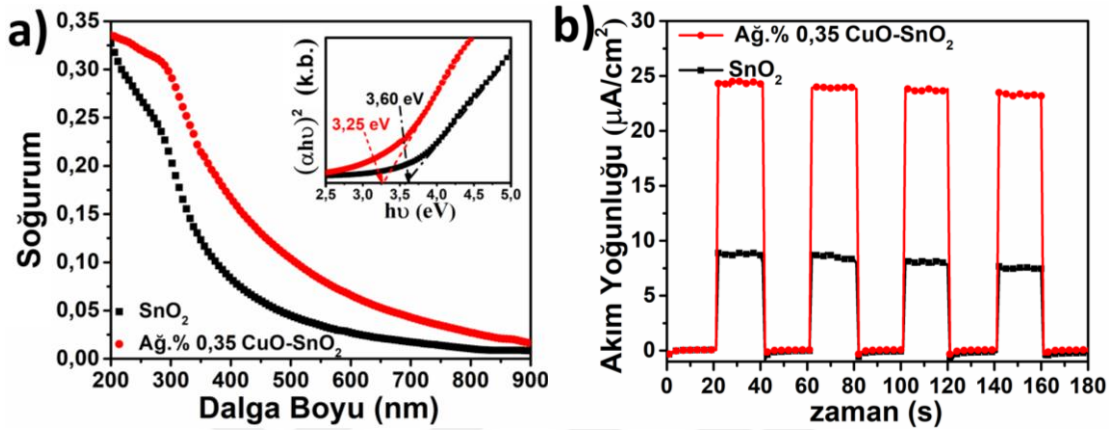
Ağırlıkça %0,35 CuO dekore edilmiş SnO₂ nanofiberlerinin yüzeylerindeki tüm iyonik türlerin durumları hakkında bilgi edinmek için XPS analizi yapılmıştır. Dekore edilmiş numunenin genel XPS analiz spektrumu Şekil 4.8(a)'da verilmiştir. Genel spektrumda Sn, O ve Cu'ya ait piklerin bulunması SnO₂ nanofiberinin yüzeyinde CuO'nun varlığını açıkça göstermektedir. Şekil 4.8(b)'de SnO₂ ve dekore numunenin yüksek çözünürlüklü Sn 3d XPS spektrumları verilmiştir. Dekore numune için Sn 3d_{5/2} ve Sn 3d_{3/2} piklerinin bağlanma enerjileri, sırasıyla 486,56 eV ve 495,06 eV olarak verilmiştir. SnO₂ için Sn 3d_{5/2} ve Sn 3d_{3/2} piklerine ait bağlanma enerjileri ise sırasıyla 486,69 eV ve 495,17 eV olarak ölçülmüştür. Bu sonuç, ağırlıkça %0,35 CuO dekore edilmiş SnO₂ nanofiberlerine kıyasla SnO₂ nanofiberinin Sn 3d_{5/2} ve Sn 3d_{3/2} çekirdek enerji değerlerinde sırasıyla 0,13 ve 0,11 eV'lik negatif bir kayma olduğunu göstermektedir. Bu iki pikteki negatif kayma, kompozit bir arayüz ve oksijen boşluğu oluşumuna bağlanmıştır (Park ve ark., 2015). Şekil 4.8(c)'de SnO₂ ve dekore edilmiş numunelerin yüksek çözünürlüklü O 1s XPS spektrumları verilmiştir. SnO₂ nanofiberinin O 1s spektrumu 530,55 eV ve 531,49 eV olarak iki farklı pik bileşenine ayrılmakta olup 530,55 eV bağlanma enerjisindeki pik, oksijen eksikliği olan bölgelerle ilişkilendirilebilir. Ayrıca bu pik bazı durumlarda yüzey üzerindeki oksijen veya hidroksit bileşenleri gibi adsorbe edilmiş türlerle de ilişkilendirilmiştir (Reddy ve ark., 2016). 531,49 eV bağlanma enerjisindeki pik ise oksijen eksikliğinden kaynaklanmaktadır (Marikutsa ve ark., 2010; Zhang ve ark., 2016). Benzer şekilde, dekore edilmiş numunenin O 1s spektrumu da iki bileşene ayrılabilir. 530,61 eV'deki bağlanma enerjisi, SnO₂ ve CuO'daki latis oksijenleri ile ilişkilendirilirken, 531,57 eV'deki bağlanma enerjisi ise oksijen eksikliğine veya Ni, Cr, Mn ve Cu gibi metal iyonlarının, SnO₂ ile birlikte kullanılmasıyla ilişkilendirilebilir (García-Tecedor ve ark., 2016). Ağırlıkça %0,35 CuO dekore edilmiş SnO₂ nanofiberlerinin Cu 2p yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu, Şekil 4.8(d)'de verilmiştir. 952,85 ve 933,21 eV bağlanma enerjilerinde bulunan iki pik, sırasıyla Cu 2p_{1/2} ve Cu 2p_{3/2}'ye karşılık gelmektedir. Bu iki pik arasındaki spin orbital ayrışma enerjisi farkı 19,64 eV olarak hesaplanmıştır. Bu durum, dekore edilmiş malzemenin 1 saat boyunca 300 °C'de ısıtılma işlemi sonrası oluşturduğu heteroyapıdaki Cu iyonlarının (+1) değerlikli olduğunu göstermektedir. Ayrıca 943,62 eV ve 959,68 eV bağlanma enerjilerinde (şekil üzerinde kare ile belirtilen) iki zayıf uydu piki bulunmakta olup bu pikler, dekore edilmiş numunedeki oksidasyon sonucu Cu iyonlarının (+2) değerlikli olduğu anlamına gelmektedir (Senthilkumar ve ark., 2015).



Şekil 4.8. Ağırlıkça %0,35 CuO dekore edilmiş SnO₂ nanofiberlerinin (a) genel, (b) Sn 3d, (c) O 1s ve (d) Cu 2p XPS spektrumları

SnO₂ ve ağırlıkça %0,35 CuO-SnO₂ heteroyapısının optik özellikleri; soğurum ve fotoakım yoğunluk ölçümleri temelinde karşılaştırılmıştır. Şekil 4.9(a)'da SnO₂ ve heteroyapılı malzemeye ait soğurum spektrumları verilmiştir. Şekilde her iki numunenin de UV bölgesinde soğurum özelliği sergilediği görülmektedir. Ayrıca ağırlıkça %0,35 CuO dekore edilen SnO₂ nanofiberinin soğurum kenarının SnO₂'ye göre görünür bölgeye doğru kaydığı görülmüştür. Bu duruma sebep olarak dekore edilen CuO parçacıklarının dar bant aralığına sahip olmaları gösterilebilir. Bu sonuçlardan heteroyapılı numunenin soğurum kapasitesinin SnO₂'den daha iyi olduğu çıkarılabilir. Eşitlik 3.10'dan yararlanılarak, SnO₂'ye ve ağırlıkça %0,35 CuO-SnO₂ heteroyapısına ait bant aralığı enerjileri sırasıyla 3,60 ve 3,25 eV olarak hesaplanmış olup, Şekil 4.9(a)'da iç resim olarak verilmiştir. Bu sonuca dayanarak, CuO-SnO₂ heteroyapısının SnO₂ nanofiberine kıyasla daha iyi fotokatalitik aktivite sergilemesi beklenebilir.

SnO_2 ve ağırlıkça %0,35 CuO-SnO_2 fotokatalizörlerine ait foto-uyarılmış yüklerin ayrılma verimliliğini incelemek için foto-akım yoğunluğu ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.9(b)). Ölçümler neticesinde heteroyapının akım yoğunluğu değerinin ($24 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), SnO_2 'nin akım yoğunluğu değerinin ($7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) yaklaşık 3,5 katı olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuç, SnO_2 nanofiberine CuO dekore edilmesi sayesinde e^-h^+ çiftlerinin ayrılmasında (yük ayrımında) bir iyileşme olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.9. SnO_2 nanofiberlerinin ve ağırlıkça %0,35 CuO-SnO_2 heteroyapılarının (a) UV-Vis spektrumları (iç resim olarak $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ grafikleri) ve (b) foto-akım yoğunlukları (deneyler görünür ışık altında açma/kapama çevrimleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir)

4.3.3. Fotokatalitik özellikler

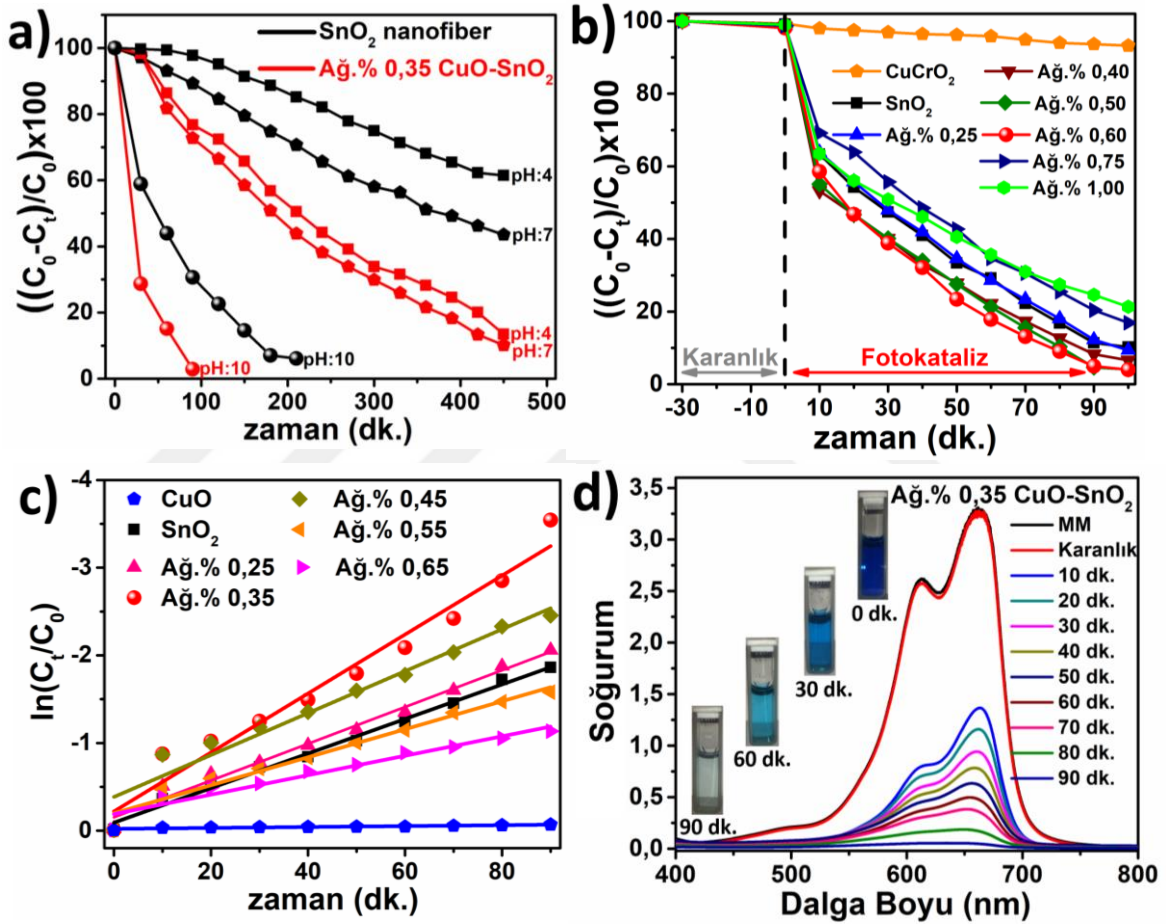
Tez çalışması kapsamında üretilen fotokatalizörler, uygulama olarak daha önce belirtildiği gibi MM boyasının, sudan giderilmesinde kullanılmıştır. Bu fotokataliz deneylerinde farklı pH değerleri ile denemeler gerçekleştirilmiştir. Fotokataliz deneylerinin farklı pH değerlerinde yapılmasının sebeplerinden biri, pH'ın fotooksidasyon işlemlerinin verimini ve kinetiğini önemli ölçüde etkileyen parametrelerden olmasıdır. Bu sayede, fotokatalizöre ait e^-h^+ çiftlerinin, fotokatalizör yüzeyinden ayrılması kolaylaşabilir. Fotokataliz deneylerinin farklı pH değerlerinde yapılmasının sebeplerinden bir diğeri ise fotokatalizde kullanılan bileşenlerin farklı pH değerlerine karşı duyarlılıklarıdır. Bu duruma örnek olarak, SnO_2 'nin izoelektrik pH değerinin 3,5 olması ve katyonik bir boya olan MM'nin bazik ortamda daha aktif olması verilebilir. Üç farklı başlangıç pH değerine (pH=4,0, 7,0 ve 10,0) sahip çözeltiler hazırlanıp, SnO_2 ve ağırlıkça %0,35 CuO dekore edilmiş SnO_2 fotokatalizörlerinin MM'nin bozunması üzerine etkisi incelenmiştir (Şekil 4.10(a)). Nötr pH değeri,

katalizör ilave edildikten ve karanlık ortamda 30 dk karıştırıldıktan sonra, 20 ppm MM içeren 100 mL'lik çözelti için ölçülen pH değeridir. Şekil 4.10(a)'da verilen SnO₂ nanofiberlerine ait eğrilerden de anlaşıldığı gibi, fotokatalitik verimlilik, başlangıçtaki çözeltinin pH'ındaki artışla önemli ölçüde artmıştır. SnO₂ nanofiberleri için maksimum bozunma pH=10'da sağlanmış ve 210 dk'da %94,3'lük bozunma elde edilmiştir. Bu değer pH=4 ve pH=7 için ise 450 dk'da sırasıyla %38,2 ve %52,7 olarak ölçülmüştür. Ağırlıkça %0,35 CuO dekore edilmiş SnO₂ fotokatalizörü için de çok benzer bir eğilim söz konusu olup pH=4 ve pH=7 için 450 dk'lık fotokataliz sonrasında bozunma değeri sırasıyla %87,4 ve %94,2 olarak hesaplanmıştır. Heteroyapılı fotokatalizör pH=10'da ise, etkileyici bir bozunma verimi ve kinetiği göstermiş olup ilk 90 dk içerisinde hemen hemen tüm MM boyasını gidermiştir. pH değişimi ile verimliliğin artması muhtemelen yüzeyde bulunan yüklerin modifikasyonu ve yüzey adsorpsiyonunun artmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca literatürde SnO₂'nin pH=10 civarında en yüksek zeta potansiyeli (-40 mV) değerine sahip olduğu ve buna bağlı olarak bazik ortamda daha etkin aktivite sergilediği rapor edilmiştir (Shi, 2012). Ek olarak bazik ortamda, fotokatalizöre ait negatif yüzey ile MM kanyonları arasında elektrostatik etkileşim meydana geldiği için MM'nin bozunmasında artış olması beklenen bir durumdur (Chu ve ark., 2007).

Şekil 4.10(b)'de SnO₂ nanofiberlerinin, CuO parçacıklarının ve ağırlıkça farklı oranlarda CuO dekore edilmiş (ağ.%0,25-0,65) heteroyapıların varlığında, MM'nin başlangıç konsantrasyonunda meydana gelen %bozunma değeri sistematik olarak test edilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere MM konsantrasyonu karanlıkta (ilk 30 dk) belirgin bir değişikliğe uğramamaktadır. Bu durum, fotokatalizörün boya adsorpsiyonunun ihmal edilebilecek kadar az olduğu anlamına gelmektedir. Sadece CuO parçacıkları kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalizde, CuO'nun zayıf fotokatalitik aktivite gösterdiği, 90 dk içerisinde MM'nin sadece %10'luk kısmını uzaklaştırmıştır. CuO'nun fotokatalizör olarak zayıf performans göstermesi bu malzemedeki yük taşıyıcıların yeniden birleşme eğiliminin yüksek olması ile ilişkilendirilebilir. SnO₂ nanofiberlerinin ise 90 dk içerisinde MM'nin yaklaşık %88'lik kısmını uzaklaştırdığı gözlemlenmiştir. Heteroyapılı numunelerde ise bozunma davranışı CuO parçacıklarının miktarı ile ilişkili olarak değişiklik göstermiştir. Ağırlıkça %0,25, 0,35 ve %0,45 CuO içeren numuneler, SnO₂ ile karşılaştırıldığında daha yüksek fotokatalitik aktivite sergilemişlerdir. Daha fazla CuO içeren numunelerde ise (ağ.%0,55 ve 0,65) fotokatalitik aktivitenin az da olsa düştüğü görülmüştür. Dekore CuO miktarı arttıkça,

CuO parçacıkları SnO₂ nanofiberlerinin yüzeyinde birikerek aglomerasyona neden olabilir. Bu da elektron-boşluk çiftlerinin yeniden bileşme eğilimini artırabilir. Ek olarak büyük miktardaki CuO parçacıkları SnO₂ nanofiberlerinin foton soğurumunu düşürebilir ve fotokatalitik aktivitede düşüşe neden olabilir (Xiong ve ark., 2015).

Tüm fotokatalizörler arasında, ağırlıkça %0,35 CuO içeren numune, 90 dk içerisinde MM'nin %97'lik kısmını yok etme başarısı göstererek en yüksek fotokatalitik performansı sergileyen heteroyapı olmuştur. Fotokatalitik aktivite testlerinin sonuçları üç farklı dekorasyon rejimi için Çizelge 4.2'de sunulmaktadır.



Şekil 4.10. (a) SnO₂ ve ağırlıkça %0,35 CuO dekore edilmiş SnO₂ nanofiberleri kullanılarak MM'nin fotokatalitik bozunması üzerine pH'ın etkisi, (b) farklı miktarlarda CuO dekore edilmiş heteroyapıların MM çözeltisinin bozunması üzerine etkisi, (c) birinci dereceden kinetik verilere ait ln grafiği ve (d) ağırlıkça %0,35 CuO-SnO₂ heteroyapısı ile muamele edilmiş MM çözeltisinin gerçek zamanlı soğurum spektrumları

Şekil 4.10(c)'de CuO ve farklı oranlarda CuO içeren heteroyapıların fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılmasında Langmuir-Hinshelwood birinci dereceden kinetik modeli ($\ln(C_t/C_0)=kt$) kullanılmıştır. Elde edilen veriler, tüm numunelerin fotokatalitik bozunma reaksiyonlarının birinci dereceden modele

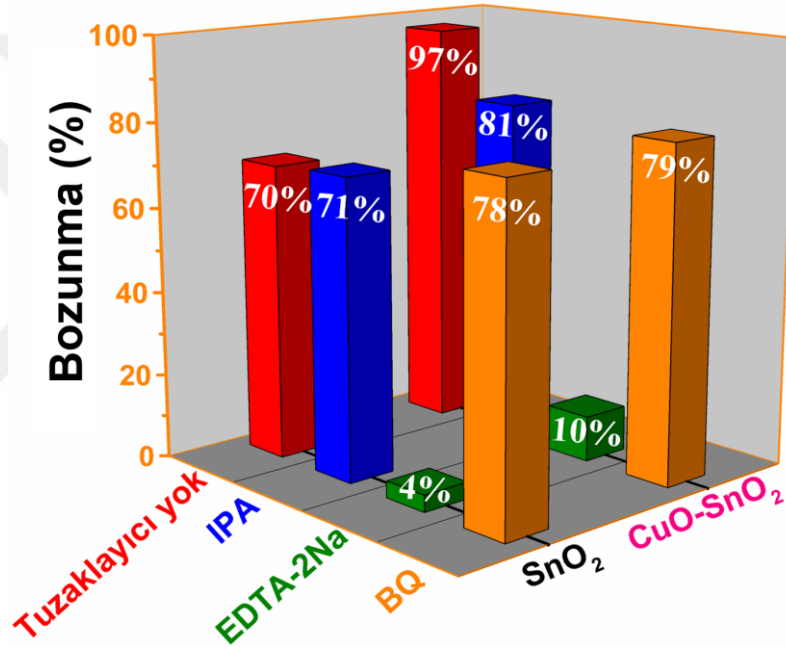
uyduğunu ortaya koyan doğrusal bir davranış sergilemiştir. Reaksiyonların birinci derece hız sabitleri (k), bu grafiklerin eğiminden hesaplanmış olup CuO parçacıkları ve SnO₂ nanofiberleri için reaksiyon hız sabitleri, sırasıyla 0,031 ve 1,182 sa⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Ağırlıkça %0,25, 0,35, 0,45, 0,55 ve 0,65 CuO içeren heteroyapılı numuneler için ise k değerleri sırasıyla 1,257, 2,021, 1,435, 0,958 ve 0,665 sa⁻¹ olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.2). Heteroyapılı numunelerin reaksiyon hızı sabitleri, CuO parçacıkları ve SnO₂ nanofiberlerinden daha büyüktür. Ağırlıkça %0,35 CuO-SnO₂'nin MM boyası üzerindeki fotokatalitik bozunma hız sabiti, 2,021 sa⁻¹ olarak SnO₂'nin bozunma hız sabitinin (1,182 sa⁻¹) neredeyse iki katı kadardır. Bu durum, p-n oluşumu sayesinde yük taşıyıcıların yeniden birleşme eğiliminin azalması ve CuO dekoresi ile fotokatalizörün bant aralığında bir azalma meydana geldiği için daha fazla ışık soğurma kabiliyeti kazanması ile açıklanabilir. Şekil 4.10(d)'de maksimum fotokatalitik aktivite sergileyen numuneye (ağ.%0,35 CuO-SnO₂) ait gerçek zamanlı soğurum spektrumları verilmiştir. Bu şekilde, ~664 nm'deki MM'ye ait soğurum pikinin ışığa maruz kaldıktan sonra hızla azaldığı ve 90 dk içerisinde neredeyse tamamen yok olduğu görülmüştür. Şekil 4.10(d)'de iç resim olarak verilen dijital görüntüler, çözeltinin renginin deney sırasında koyu maviden şeffaf renge dönüştüğünü göstermekte olup bu durum MM'nin ortamdan uzaklaştırıldığını doğrular niteliktedir.

Çizelge 4.2. SnO₂ nanofiberlerinin CuO dekorasyon miktarına bağlı fotokatalitik aktivitesi

Dekorasyon rejimi	MM konsantrasyonu (ppm)	CuO Miktarı (ağ.%)	1 saatteki Bozunma miktarı (%)	k (sa ⁻¹)
Düşük	20	0,25	75,6	1,257
	20	0,35	87,4	2,021
Orta	20	0,45	82,2	1,435
	20	0,55	68,5	0,958
Yüksek	20	0,65	58,8	0,665

SnO₂ ve CuO dekore edilmiş SnO₂ fotokatalizörlerinin, MM'nin bozunmasını sağlayan mekanizmalarını ortaya çıkarmak için bazı tuzaklayıcı (scavenger) kimyasallar kullanılarak fotokataliz deneyleri yapılmıştır. $\cdot OH$, h^+ ve $\cdot O_2^-$ radikallerini belirlemede sırasıyla izopropil alkol (IPA, 5 mmol L⁻¹), Etilendiamintetraasetik asit disodyum tuzu (EDTA-2Na, 5 mmol L⁻¹) ve p-benzokinon (BQ, 1 mmol L⁻¹) tuzaklayıcı kimyasalları kullanılmıştır. Elde edilen MM bozunma değerleri Şekil 4.11'de verilmiştir. Şekil 4.11'in ön tarafındaki kolonlarda, SnO₂ fotokatalizörünün tuzaklayıcı kimyasalların

yokluğunda/varlığında MM'nin bozunması üzerine etkisi verilmiştir. Herhangi bir tuzaklayıcı kimyasal kullanılmadığında %70'lik bir bozunma gözlemlenirken, IPA, EDTA-2Na ve BQ varlığında sırasıyla %71, 4 ve 78'lik bir bozunma gözlemlenmiştir. MM'nin bozunurluğu, IPA ($\cdot OH$ tuzaklayıcısı) ilavesiyle belirgin bir değişim göstermezken, BQ ($\cdot O_2^-$ tuzaklayıcısı) ilavesiyle hafif bir artış göstermiştir. Ancak EDTA-2Na (h^+ tuzaklayıcısı) ilave edildiğinde ise MM'nin neredeyse hiç bozunmadığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç, boyanın bozunurluğunun SnO_2 varlığında aktif boşluklar yardımıyla doğrudan oksidasyon mekanizması ile gerçekleştiğini göstermektedir.



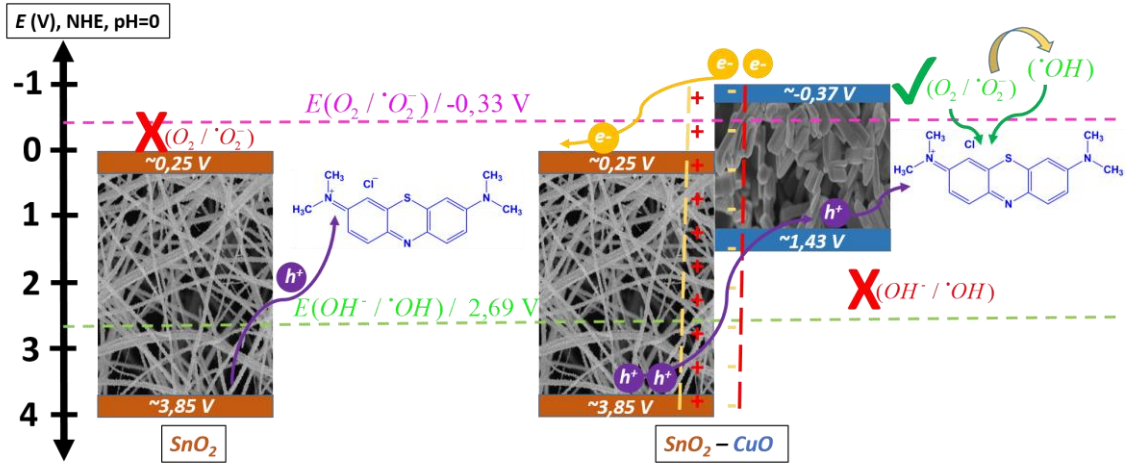
Şekil 4.11. SnO_2 nanofiberinin ve ağırlık %0,35 $CuO-SnO_2$ heteroyapılı fotokatalizörünün tuzaklayıcı kimyasal (EDTA, IPA veya BQ) yokluğunda/varlığında MM'nin bozunması üzerine etkisi

Şekil 4.11'in arka tarafındaki kolonlarda ise ağırlık %0,35 $CuO-SnO_2$ fotokatalizörünün tuzaklayıcı kimyasal yokluğunda/varlığında MM'nin bozunması üzerine etkisi verilmiştir. Herhangi bir tuzaklayıcı kimyasal kullanılmadığında %97'lik bir bozunma gözlemlenirken IPA, EDTA-2Na ve BQ varlığında sırasıyla %81, 10 ve 79'luk bir bozunma tespit edilmiştir. MM'nin bozunurluğu, EDTA-2Na ilavesiyle önemli ölçüde azalırken, IPA ve BQ ilave edildiğinde kimyasal kullanılmadan elde edilen bozunma oranına kıyasla nispi bir azalma göstermiştir. Bu bulgular, ağırlık %0,35

CuO-SnO₂ fotokatalizörü ile MM'nin bozunmasında $\cdot O_2^-$ ve $\cdot OH$ radikallerinin h^+ 'ya kıyasla daha az aktif olduklarını ortaya koymaktadır. SnO₂ nanofiberlerinin aksine, heteroyapılı numunede $\cdot O_2^-$ ve $\cdot OH$ radikallerinin oluşumu CuO'nun bant konumlarıyla açıklanabilir. Yukarıda bahsedilenler ışığında ve yapılan hesaplamalar neticesinde, CuO'da bulunan elektronlar, CuO'nun $O_2 / \cdot O_2^-$ redoks potansiyelinden daha negatif iletim bandı potansiyeline sahip oldukları için, O_2 'nin $\cdot O_2^-$ 'e indirgenebileceği sonucuna varılabilir.

Yukarıdaki tartışmalara dayanarak, SnO₂ ve CuO-SnO₂ fotokatalizörleri için önerilen mekanizmalar şematik olarak Şekil 4.12'de verilmiştir. CuO'nun SnO₂'ye dekore edilmesi sonucu elde edilen p-n hetero-oluşumu sayesinde daha etkili yük ayrımı gerçekleştiği için fotokatalitik verimliliğin artması sağlanmıştır. n-tipi SnO₂ ve p-tipi CuO bir araya getirildiğinde taşıyıcı konsantrasyon farklılığı nedeniyle n-tipi yarı iletken, p-tipi yarı iletkenine doğru bir elektron akışı gerçekleşirken, p-tipi CuO yarı iletkeninden ise n-tipi SnO₂ yarı iletkenine doğru boşluk akışı gerçekleşmektedir. Bu sırada CuO'nun Fermi enerji seviyesi yükselirken, SnO₂'nin Fermi enerji seviyesi düşmektedir. Bu durum her iki malzemenin Fermi enerji seviyeleri eşitlenene kadar devam etmektedir. Bu sayede CuO-SnO₂ birleşim bölgesinde bir iç elektrik alan oluşmaktadır. Oluşan iç elektrik alan sayesinde, p-tipi yarı iletkenin iletim bandında oluşan e^- 'ler n-tipi yarı iletkenin iletim bandına, n-tipi yarı iletkenin değerlilik bandında oluşan h^+ 'lar ise p-tipi yarı iletkenin değerlilik bandına geçmektedir. Bu sayede e^-h^+ çiftlerinin etkili bir şekilde birbirinden ayrılması sağlanmaktadır. SnO₂'nin iletim bandındaki e^- 'ler $\cdot O_2$ oluşturmak üzere O_2 ile reaksiyona girerken, CuO'nun değerlilik bandındaki h^+ 'lar da $\cdot OH$ 'leri hidroksil radikallerine dönüştürmek üzere H₂O ile reaksiyona girmektedir.

Ayrıca bu çalışmada, dar bant aralığına sahip p-tipi CuO yarı iletkeni kullanılarak elde edilen p-n heteroyapısı, SnO₂'nin foto-aktivasyonunun görünür bölgeye doğru genişlemesini sağlamıştır. Geniş bant aralığına sahip n-tipi SnO₂ ile dar bant aralığına sahip p-tipi CuO'nun heteroyapı oluşturması neticesinde, bant aralığında meydana gelen daralma sayesinde heteroyapı daha fazla ışığı soğurduğu için e^-h^+ çifti oluşumunda artış meydana gelmektedir. Sonuç olarak, bu iki malzemenin ayrı ayrı kullanıldığı duruma kıyasla daha yüksek fotokatalitik verim elde edilmiştir.



Şekil 4.12. SnO₂ nanofiberleri ve CuO-SnO₂ p-n heteroyapıları için önerilen şematik gösterim

4.4. Sonuçlar

Tezin bu bölümünde, SnO₂ nanofiberlerinin fotokatalitik özelliklerinin geliştirilmesinde kullanılması için hidrotermal yöntemle CuO parçacıkları üretilmiştir. Üretilen CuO parçacıklarının karakterizasyonu neticesinde; parçacıkların monoklinik tenorit yapısına sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca CuO'nun p-tipi bir yarı iletken ve bant aralığının 1,80 eV olduğu belirlenmiştir. Dar bant aralığına sahip CuO parçacıkları, geniş bant aralığına sahip SnO₂ nanofiberleri üzerine dekore edilerek heteroyapılı fotokatalizörler üretilmiştir. Farklı oranlarda CuO dekore edilmiş (ağ.%0,25-0,65) heteroyapılar, MM'nin bozundurulmasında kullanılmıştır. Bozunma deneyleri neticesinde, heteroyapılı numunelerin fotokatalitik verimliliklerinin dekore edilen CuO'nun miktarına bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Ağ.%0,35 CuO dekorasyonu ile elde edilen fotokatalizör, 90 dk içerisinde %97'lik bir bozunum ile en yüksek fotokatalitik aktiviteyi sergilemiştir ($k=2,021 \text{ sa}^{-1}$). Ayrıca yapılan tuzaklama deneylerinde, SnO₂ fotokatalizörleri için en aktif türün boşluklar olduğu görülmüştür. CuO-SnO₂ heteroyapısında meydana gelen p-n etkileşimi sayesinde $\cdot O_2^-$ ve $\cdot OH$ radikallerinin oluşumunun kolaylaştığı ve bu sayede heteroyapının fotokatalitik aktivitesinin SnO₂'den daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. CuO dekore edilmiş SnO₂ fotokatalizörlerinin SnO₂'ye kıyasla daha iyi fotokatalitik özellik sergilemesi; daha yüksek yüzey alanı, daha düşük bant aralığı, daha yüksek ışık soğurum kapasitesi, etkili yük ayrımı ve reaksiyona dahil olan radikal türlerindeki nispi artış ile ilişkilendirilmiştir.

5. CuCrO₂-SnO₂ HETEROYAPILARI

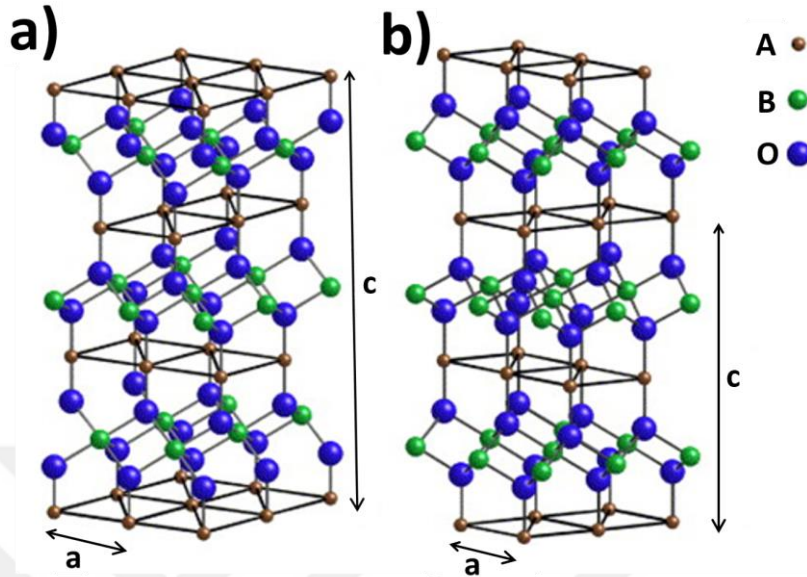
Tez çalışmasının bu bölümünde, ilk olarak p-tipi CuCrO₂ nanoparçacıklarının hidrotermal yöntemle üretimi gerçekleştirilmiş olup, elde edilen CuCrO₂ nanoparçacıklarının ve SnO₂ nanofiberleri ile oluşturdukları heteroyapıların mikroyapısal, morfolojik, optik ve elektrokimyasal özellikleri karakterize edilmiştir. Ayrıca, heteroyapılı fotokatalizördeki p-tipi CuCrO₂ nanoparçacıklarının miktarındaki değişimin fotokatalitik aktiviteye etkisi sistematik olarak incelenmiştir.

5.1. Kaynak Araştırması

İlk olarak 1873 yılında Friedel'in CuFeO₂ mineralini keşfetmesiyle delafositlerin varlığından bahsedilmiştir (Friedel, 1873; Shannon ve ark., 1971). Delafositlerin gün geçtikçe keşfedilen yeni özellikleri, bu bileşiklere olan ilgiyi her geçen gün artırmıştır. Delafositlere olan ilgi, 1997 yılında bu aileye mensup CuAlO₂'nin p-tipi elektriksel iletkenlik ve yüksek optik geçirgenlik değerlerinin keşfi ile birlikte artmıştır (Kawazoe ve ark., 1997). ABO₂ genel formülü ile ifade edilen delafositlerde A; Cu⁺¹ veya Ag⁺¹ iken, B; (+3) değerliğe sahip Al, Ga, In, Fe, Co, Cr, vb. olabilmektedir (Nandy ve ark., 2013). Delafositlerin, termoelektrik, güneş hücresi, gaz sensörü, güneş pili ve fotokatalizör olarak kullanımına yönelik çalışmalar mevcuttur ve günümüzde de devam etmektedir (Sinnarasa ve ark., 2017; Yu ve ark., 2014; Thirumalairajan ve ark., 2014; Dong ve ark., 2014; Ahmad ve ark., 2017). Son zamanlarda yapılan çalışmalar bakır esaslı delafositlerin hem kendilerinin hem de p-n heteroyapılı bileşiklerinin suların hidrojen eldesi ve atıksulardaki boyaların giderilmesi gibi fotokimyasal reaksiyonlarda umut vadettiğini göstermiştir (Xiong ve ark., 2015; Ahmad ve ark., 2017).

Şekil 5.1'de gösterilen delafosit kristal yapısında, üç değerlikli katyon (M⁺³), MO₆ oktahedralarının merkezinde bulunmakta ve bu oktahedralar c-ekseni boyunca O-A-O köprü bağları ile oksijenleri paylaşarak tabakalı bir yapı oluşturmaktadır. Bu yapıdaki boşluklar, O-A-O tabakası ile iletilirken, elektronlar MO₆ tabakası ile iletilmektedir (Dong ve ark., 2014). Ayrıca bu yapılanma sonucu ortaya çıkan elektronik konfigürasyon, oksit iyonlarını bağ yapmaya teşvik ederek malzemenin değerlilik bandındaki boşlukları delokalize etmektedir (Yanagi ve ark., 2000). Bu yapısal özellikler, delafosit malzemelerdeki yük taşıyıcıların yüksek mobilitelere sahip olmasını sağlamakta ve elektron-boşluk (e⁻-h⁺) çiftlerinin birbirlerinden ayrılmasını

kolaylaştırmaktadır. Bu avantajlar, araştırmacıları delafositleri katalizör olarak kullanma düşüncesine yönlendirmiştir (Santra ve ark., 2013; Dong ve ark., 2014).



Şekil 5.1. Delafosit bileşiklerinin (a) rombohedral (3R) ve (b) hegzagonal (2H) kristal yapıları (Marquardt ve ark., 2006)

Bakır esaslı delafositlerden biri olan CuCrO_2 , p-tipi elektriksel iletkenlik gösteren, görünür bölge geçirgenliğine sahip yapısı sayesinde çeşitli optoelektronik uygulamalar için oldukça önemli bir malzeme olarak kabul edilmektedir. CuCrO_2 , yüksek optik geçirgenlik ve uygun bant yapısı gibi ideal optik özellikleri sayesinde şeffaf iletken oksit, güneş pili ve katalizör olarak birçok araştırma alanında kullanılmaktadır (Kaya ve ark., 2018).

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, CuCrO_2 'nin bant aralığı değerleri ile ilgili tartışmalı sonuçlar olduğu görülmektedir. Bazı deneysel çalışmalarda CuCrO_2 'nin indirekt bant aralığına sahip bir yarı iletken olduğu rapor edilirken, bazı çalışmalarda ise direkt bant aralığına sahip bir yarı iletken olduğundan bahsedilmektedir. Örneğin, Benko ve Koffyberg 1986 yılında yaptıkları çalışmada, CuCrO_2 'nin indirekt bant aralığının 1,28 eV, direkt bant aralığının ise 3,35 eV değerinde olduğunu rapor etmişlerdir (Benko ve Koffyberg, 1986). Daha sonra yapılan çalışmalarda, CuCrO_2 'nin p-tipi saydam iletken oksit bir malzeme olduğundan ve direkt bant aralığının genellikle 2,95-3,30 eV arasında değiştiğinden bahsedilmiştir (Nagarajan ve ark., 2001; Wang ve ark., 2011a; Chiu ve ark., 2012). Başka bir çalışmada ise kimyasal buhar biriktirme ile üretilen CuCrO_2 filmlerinin sahip olduğu direkt bant aralığının 3,08 eV, indirekt bant aralığının ise 2,63 eV olduğu bildirilmiştir (Mahapatra ve Shivashankar, 2003). Cui ve

ark. gerçekleştirdiği çalışmada ise üretim parametrelerine bağlı olarak CuCrO_2 'nin indirekt bant aralığının 1,64-1,72 eV arası değerler alabildiğinden söz edilmiştir (Cui ve ark., 2016). Görüldüğü üzere CuCrO_2 'nin bant aralığı ile ilgili yapılan deneysel çalışmalarda birbirinden farklı değerler verilmektedir. Bu durum hem üretim hem de ölçümden kaynaklı farklılıklara dayandırılmaktadır. Bununla birlikte çalışmalarda verilen bant aralığı değerleri göz önünde bulundurulduğunda, CuCrO_2 'nin hem görünür hem de UV ışık bölgesinde fotokatalitik aktivite sergileyebileceği ihtimaller dahilindedir.

p-tipi CuCrO_2 , n-tipi SnO_2 ile kademeli bant yapısına sahip p-n heteroyapısı oluşturabilir. Kademeli bant hizalamasında, CuCrO_2 'nin değerlilik ve iletim bantları SnO_2 'nin değerlilik ve iletim bantlarından daha yüksek konumdadır. Bu durum uyarılmış elektronların ve boşlukların birbirleri arasındaki transferini mümkün kılar. Bunlara ilave olarak, p-n heteroyapısı sayesinde yük taşıyıcıların yeniden birleşme eğilimi azaltılabilir (Marschall, 2014). Bu çalışmaya benzer bir çalışma Xiong ve arkadaşları tarafından yapılmış olup, çalışmada bir FTO altlığı üzerinde büyütülen n-tipi TiO_2 yarı iletkeninin üzerine döndürmeli kaplama ile p-tipi CuCrO_2 nanoparçacıkları kaplanmıştır. CuCrO_2 nanoparçacıkları ile kaplı TiO_2 'nin oluşturduğu p-n heteroyapısı UV ışığı altında fotokatalitik uygulamalarda kullanılmıştır (Xiong ve ark., 2015).

CuCrO_2 'nin bant aralığı, SnO_2 'nin bant aralığına göre nispeten daha dar olduğu için bu yarı iletkenlerin oluşturacağı heteroyapı, SnO_2 'ye nazaran görünür bölgede daha fazla ışık soğurabilir. Daha da önemlisi, bu yarı iletkenlerin oluşturduğu p-n birleşiminden kaynaklı dahili elektrik alan sayesinde yük taşıyıcıların yeniden birleşme eğilimi de azaltılabilir (Wang ve ark., 2014; Xiong ve ark., 2015). Şekil 3.6'da bu olayın temelde nasıl gerçekleştiği, ZnO-CuCrO_2 enerji bant diyagramı örneklendirilerek daha önce gösterilmişti (Baylan ve ark., 2019). n-tipi ZnO ve p-tipi CuCrO_2 heteroyapısı oluşmadan önce CuCrO_2 'nin Fermi enerji seviyesi değerlilik bandına, ZnO 'nin Fermi enerji seviyesi ise iletkenlik bandına daha yakın konumdadır. p- ve n-tipi yarı iletkenler bir araya getirildiğinde, taşıyıcı konsantrasyon farklılığı nedeniyle n-tipi yarı iletken, p-tipi yarı iletkenine doğru bir elektron akışı gerçekleşmektedir. Benzer şekilde boşluklar ise, p-tipi yarı iletken n-tipi yarı iletkenine doğru bir akış sergilemektedirler. Bu sırada p-tipi yarı iletkenin Fermi enerji seviyesi yükselirken, n-tipi yarı iletkenin Fermi enerji seviyesi düşmekte ve bu durum her iki malzemede de Fermi enerji seviyeleri eşitlenene kadar devam etmektedir. Bu sayede heteroyapının temas bölgesinde, p-tipi yarı iletken tarafında negatif yükler, n-tipi yarı iletken tarafında

ise pozitif yükler bulunur. Sonuçta, p-n çifti birleşim bölgesinde bir dahili elektrik alan oluşur (Guo ve ark., 2017b). Bu elektrik alanın büyüklüğü, kullanılan yarı iletken malzemelere ve taşıyıcı yoğunluklarına göre değişiklik gösterebilmektedir. Elde edilen bu p-n heteroyapısı, UV veya görünür ışık ile uyarıldığında, enerjisi p- ve n-tipi yarı iletkenin bant aralığından büyük olan fotonlar, bu malzemelerde elektron-boşluk çiftleri oluşmasını sağlayacaktır. Oluşan dahili elektrik alan etkisi ile de p-tipi yarı iletkenin iletim bandında oluşan elektronlar n-tipi yarı iletkenin iletim bandına doğru, n-tipi yarı iletkenin değerlilik bandında oluşan boşluklar ise p-tipi yarı iletkenin değerlilik bandına doğru bir akış sergileyecektir. Böylelikle elektron-boşluk çiftlerinin birbirlerinden ayrılması sağlanabilmektedir (Derikvandi ve Nezamzadeh-Ejhieh, 2017). Şekil 3.6'da görüldüğü üzere, foto-uyarma sonucu oluşmuş ve ZnO'nun iletim bandında toplanmış e^- 'ler, O_2^- oluşturmak üzere O_2 ile, aynı zamanda $CuCrO_2$ 'nin değerlilik bandındaki h^+ 'lar da OH^- 'leri hidroksil radikallerine dönüştürmek üzere H_2O ile reaksiyona girmektedir (Dong ve ark., 2014; Stevanović ve ark., 2014). Bu sayede, iki yarı iletkenin ayrı ayrı kullanıldığı duruma kıyasla daha yüksek fotokatalitik verim elde edilmektedir.

Tez çalışmasının bu bölümünde, hidrotermal yöntemle üretilen $CuCrO_2$ nanoparçacıkları, SnO_2 nanofiberleri üzerine dekore edilerek yeni bir p-n heteroyapılı fotokatalizör geliştirilmiştir. $CuCrO_2$ nanoparçacıklarının ve SnO_2 nanofiberleri ile oluşturdukları heteroyapıların mikroyapısal, morfolojik ve optik özellikleri karakterize edilmiştir. Bu çalışmalara ilaveten, numunelerin elektrokimyasal özellikleri de belirlenmiştir.

5.2. Deneysel Çalışmalar

5.2.1. $CuCrO_2$ nanoparçacıklarının sentezi

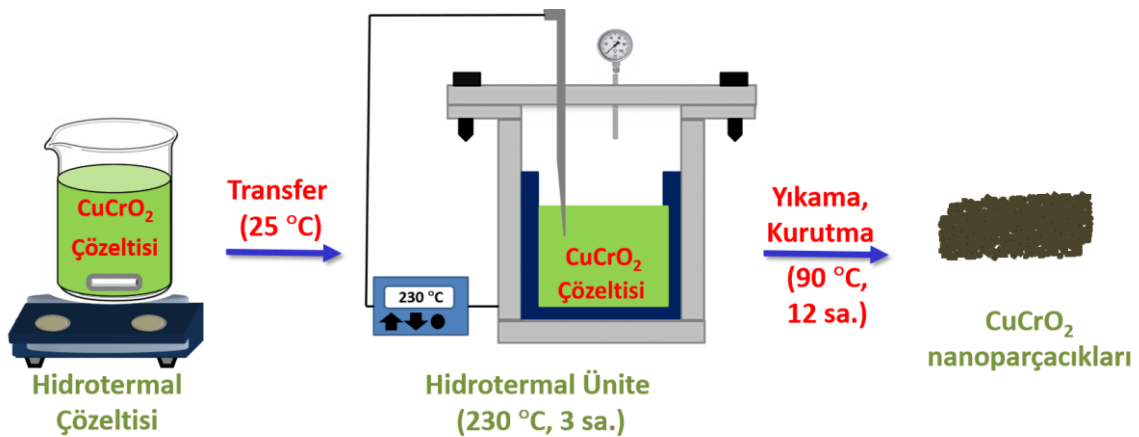
$CuCrO_2$ nanoparçacıkları hidrotermal yöntemle üretilmiştir (Kaya ve ark., 2016). Nanoparçacıklarının eldesinde kullanılan tüm başlangıç bileşenleri/kimyasalları ve kullanım amaçları Çizelge 5.1'de verilmektedir. Ticari olarak temin edilen kimyasallar ilave bir temizleme veya saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır.

Çizelge 5.1. CuCrO₂ nanoparçacıklarının eldesinde kullanılan başlangıç bileşenleri/kimyasalları ve kullanım amaçları

Kimyasal Adı	Kimyasal Formülü	Amacı
Bakır nitrat hemipentahidrat	(Cu [NO ₃] ₂ ·2,5H ₂ O (%98, Alfa Aesar)	Cu-kaynağı
Krom nitrat nonahidrat	(Cr[NO ₃] ₃ ·9H ₂ O (%98, Alfa Aesar)	Cr-kaynağı
Sodyum hidroksit	NaOH (%99, Sigma Aldrich)	Mineralleştirici
Ultra saf su	H ₂ O (Direnc>18,2 MΩ.cm)	Çözücü
Hidroklorik asit	HCl (%37, Sigma Aldrich)	Temizlik
Etanol (EtOH)	C ₂ H ₅ OH (%99, Sigma Aldrich)	Temizlik

CuCrO₂ nanoparçacıkları üç aşamada sentezlenmiş olup; ilk basamakta 20 mmol Cu kaynağı ve 20 mmol Cr kaynağı saf su içerisinde 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılarak çözülmüştür. Aynı zamanda 8 g NaOH, içerisinde 20 mL saf su bulunan başka bir behere konularak çözülmüştür. Ardından sodyum hidroksit çözeltisi, içerisinde Cu ve Cr kaynağı bulunan beherin içerisine ilave edilmiştir. Koyu yeşil renkli çözelti (100 mL toplam hacim), homojen hale gelmesi için oda sıcaklığında 15 dk boyunca karıştırılmıştır.

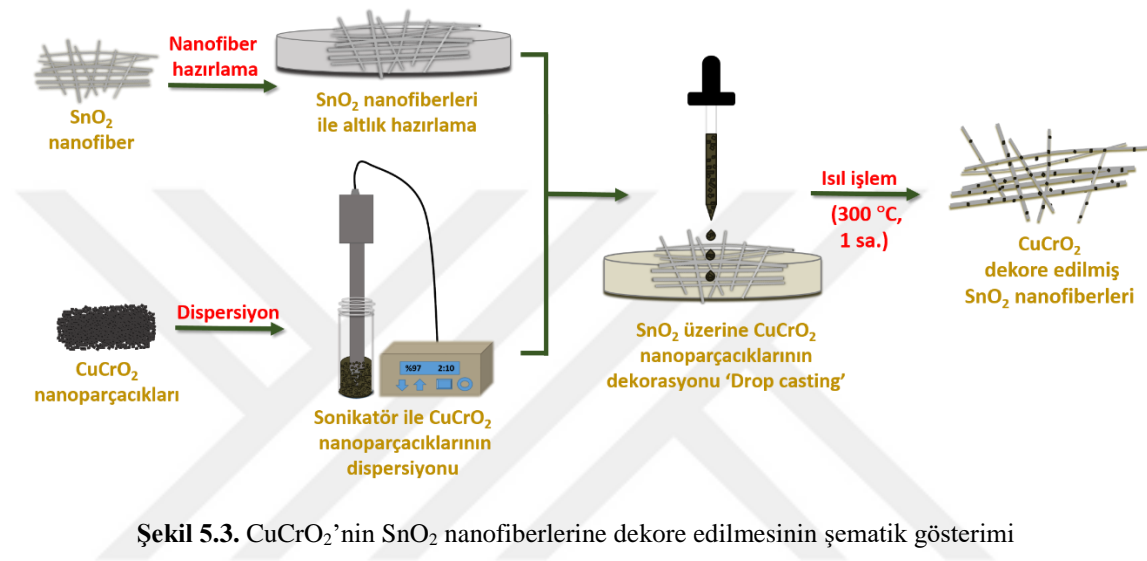
İkinci aşamada ise çözelti, teflon (PTFE) bir hidrotermal üniteye aktarıldıktan sonra ünitenin kapağı sıkıca kapatılmıştır. Ardından hidrotermal ünite, 230 °C'ye (25 bar) kadar ısıtılmış ve bu şartlar altında 60 saat bekletilmiştir. Daha sonra hidrotermal ünite oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Son aşamada ise elde edilen çökelti, teflon kap içerisinde alınıp dörder defa seyreltik HCl ve EtOH ile temizlenmiştir. Son olarak, fırında 90 °C'de 12 saat boyunca kurutulmuştur. CuCrO₂ nanoparçacıklarının üretim basamakları şematik olarak Şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.2. CuCrO₂ nanoparçacık sentezinin şematik gösterimi

5.2.2. CuCrO₂ dekoreli SnO₂ nanofiberlerinin hazırlanması

n-tipi yarı iletkenler ile p-tipi yarı iletkenlerin oluşturdukları p-n heteroyapıları dahili elektrik alan oluşturarak, e^-h^+ çiftlerinin ayrılmasını ve sonuç olarak fotokatalitik aktivitenin artmasını sağlayabilirler. Buna uygun olarak, tez çalışmasının bu bölümünde p-tipi CuCrO₂ n-tipi SnO₂ heteroyapıları üretilmiştir. CuCrO₂-SnO₂ heteroyapılarının üretim kademeleri şematik olarak Şekil 5.3'te verilmektedir.



Şekil 5.3. CuCrO₂'nin SnO₂ nanofiberlerine dekore edilmesinin şematik gösterimi

Heteroyapılı malzeme, ısıl işlem görmüş SnO₂ nanofiberleri üzerine disperse edilmiş CuCrO₂ nanoparçacıkları damlatılarak hazırlanmıştır. Bu amaçla, ağırlıkça farklı yüzdelerdeki (%0,25, 0,40, 0,50, 0,60, 0,75 ve 1,00) CuCrO₂, 2 mL etanol içerisinde 1 saat boyunca sonikatörde tutulmuştur. Elde edilen dispersiyon, 50 mg tavllanmış SnO₂ nanofiberlerinin üzerine 40 µL hacime sahip damlacıklar halinde damlatılmıştır. Numunelerin hazırlanması sırasında, SnO₂ nanofiberinin miktarı ve sıvı fazın hacmi sabit tutulmuştur. Sonuç olarak, farklı miktarlarda CuCrO₂ nanoparçacığına sahip bir dizi CuCrO₂-SnO₂ fotokatalizörü elde edilmiş olup, bu fotokatalizörler oda sıcaklığında 2 saat kurutulmuştur. Ardından CuCrO₂-SnO₂ heteroyapısındaki nanoparçacıklar ve nanofiberler arasında bağlanmanın artırılabilmesine yönelik olarak numuneler 3 °C/dk ısıtma hızı ile 300 °C'ye hava atmosferinde çıkartılarak 1 saat boyunca tavlama işlemine tabi tutulmuştur.

5.2.3. Karakterizasyon

Hidrotermal yöntemle üretilmiş CuCrO_2 nanoparçacıklarının ve SnO_2 nanofiberleri ile oluşturdukları heteroyapıların yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özellikleri; X-ışınları kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), X-ışını Fotoelektron Spektrometresi (XPS), UV-Vis spektrofotometresi ve Potansiyostat/Galvanostat elektrokimyasal sistemi kullanılarak incelenmiştir. CuCrO_2 nanoparçacıklarının ve $\text{CuCrO}_2\text{-SnO}_2$ heteroyapıların XRD ölçümleri $\text{Cu-}K\alpha$ ($\lambda=0,154$ nm) ışınması ile Bragg–Brentano modunda, $2\theta=20^\circ\text{-}80^\circ$ aralığında, $2^\circ/\text{dk}$ tarama hızı kullanılarak yapılmıştır. Üretilen malzemelerin kristalit boyutları XRD desenindeki uygun pik/pikler üzerinden Debye Scherrer eşitliği (Eşitlik 3.8) kullanılarak hesaplanmıştır. Nanoparçacıkların ve heteroyapıların mikroyapıları FE-SEM ile incelenmiş olup, FE-SEM öncesi numunelerin yüzeyi saçtırmalı buhar biriktirme yöntemi kullanılarak Au ile kaplanmıştır. CuCrO_2 nanoparçacıklarının ve SnO_2 nanofiberleri ile oluşturdukları heteroyapıların kristal yapıları ve morfolojileri TEM kullanılarak incelenmiştir. Nanoparçacıklarda ve heteroyapılarda bulunan kimyasal bağların araştırılması ve ortamdaki polimerlerin uzaklaştırıp uzaklaştırılmadığını belirlemek için FT-IR spektroskopisi kullanılmıştır. Ölçümler, $4000\text{-}400$ cm^{-1} frekans aralığında 2 cm^{-1} tarama basamağı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerin boyutları ve boyut dağılımları FE-SEM ve TEM ile elde edilen görüntüler üzerinden, ImageJ yazılımı kullanılarak en az 50 nanoparçacık/nanofiber çapı/boyutu ölçülerek belirlenmiştir. CuCrO_2 ve $\text{CuCrO}_2\text{-SnO}_2$ heteroyapısına ait tüm iyonik türlerin durumları XPS kullanılarak incelenmiştir. Nanoparçacıkların ve heteroyapıların optik özellikleri, $200\text{-}700$ nm dalga boyu aralığında UV-Vis spektrofotometre kullanılarak incelenmiştir. CuCrO_2 nanoparçacıklarının hangi tip yarı iletken davranış gösterdiğini belirlemek için Mott-Schottky ölçümleri yapılmıştır. Ölçümü yapılan yarı iletkenin enerji bant konumları hakkında bilgi edinmek için Nernst denklemi yardımıyla oluşturulan dönüştürülmüş hidrojen elektrot (RHE) potansiyel denklemi (Eşitlik 3.9) kullanılmıştır.

5.2.4. Fotokataliz çalışmaları

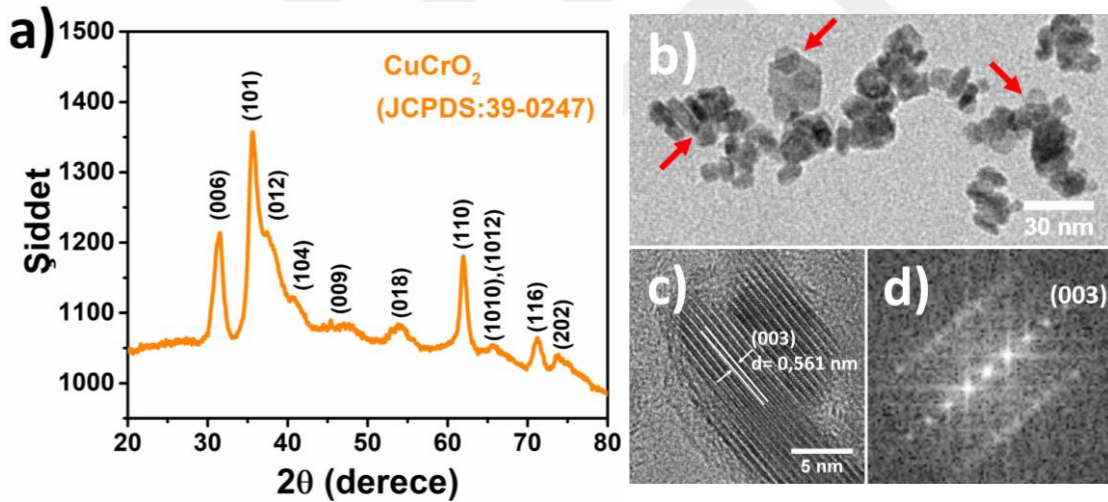
SnO_2 nanofiberlerinin ve CuCrO_2 nanoparçacıkları ile oluşturdukları heteroyapıların fotokatalitik özellikleri, MM kullanılarak incelenmiştir. Fotokataliz deneylerinde sadece kullanılan fotokatalizörler farklılık göstermekte olup bunun

dışındaki tüm parametreler (20 ppm MM, 50 mg fotokatalizör vb.) ve teçhizat (250 W metal halojenür lamba, cam reaktör vb.) Bölüm 4.2.4'teki ile birebir aynıdır.

5.3. Araştırma Bulguları ve Tartışma

5.3.1. CuCrO₂ nanoparçacıklarının karakterizasyonu

Hidrotermal yöntemle üretilen CuCrO₂ nanoparçacıklarının kristal yapıları XRD analizi ile incelenmiştir. Şekil 5.4(a)'da CuCrO₂ nanoparçacıklarına ait XRD deseni verilmiştir. XRD desenindeki piklere ait 2θ değerleri, CuCrO₂'nin rombohedral yapısına (JCPDS: 39-0247) sahip olduğunu ortaya koymuştur. Piklerin geniş yapısı, elde edilen parçacıkların küçük kristalit boyutlarına sahip olduğuna işaret etmekte olup, (110) düzlemine ait pik üzerinden Debye Scherrer denklemi kullanılarak yapılan hesaplamaların neticesi (10 nm) de bu durumu destekler niteliktedir.

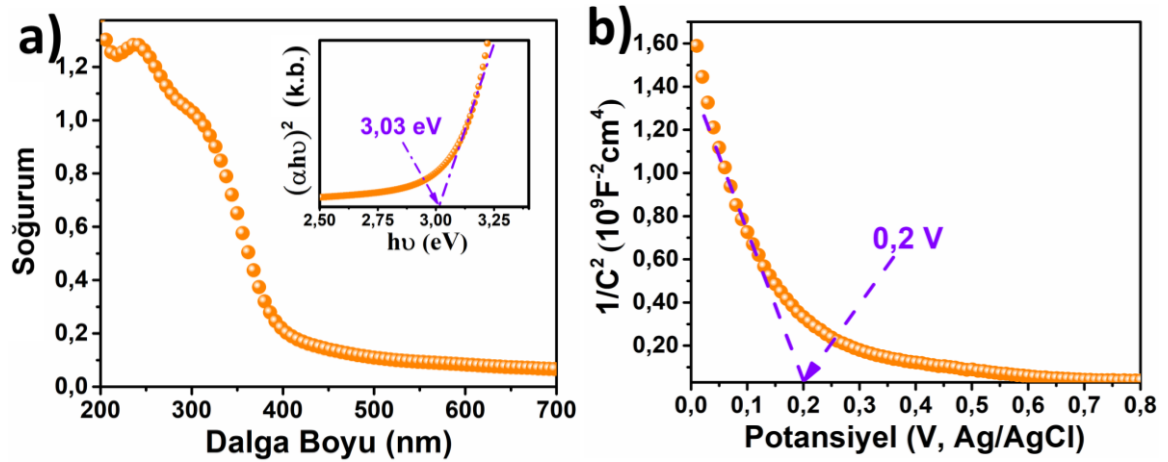


Şekil 5.4. Hidrotermal yöntemle sentezlenmiş CuCrO₂ nanoparçacıklarının (a) XRD deseni (b) TEM (c) HR-TEM ve (d) FFT görüntüleri

Şekil 5.4(b-c)'de sırasıyla hidrotermal yöntemle sentezlenmiş CuCrO₂ nanoparçacıklarının TEM ve HR-TEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 5.4(b)'deki TEM görüntüsü üretilen CuCrO₂'lerin, plaka benzeri morfolojide oluştuklarını ortaya koymuştur. CuCrO₂ nanoparçacıklarının şekil üzerinde kırmızı oklarla belirtildiği gibi nano-plaka morfolojisine sahip oldukları anlaşılmaktadır. TEM görüntüsü üzerinden yapılan ölçümler neticesinde nanoparçacıkların ortalama genişliği ve kalınlığı, sırasıyla 12 nm ve 5 nm olarak bulunmuştur. Bu sonuç, CuCrO₂ nanoparçacığına ait XRD deseni

üzerinden Debye Scherrer denklemi ile hesaplanan 10 nm'lik kristalit boyutu ile uyumluluk göstermektedir. Şekil 5.4(b)'deki nanokristaller arasından rastgele bir CuCrO_2 nanokristaline ait HR-TEM görüntüsü Şekil 5.4(c)'de verilmiştir. Şekil üzerinden yapılan ölçümler neticesinde komşu iki düzlem arasındaki mesafe 0,561 nm olarak ölçülmüş olup, bu değer CuCrO_2 'nin (003) düzlemleri arasındaki mesafe değeridir. Şekil 5.4(d)'de verilen FFT görüntüsü, HR-TEM görüntüsündeki taneden elde edilmiş olup nanoparçacıkların tek kristal halinde sentezlendiğini ortaya koymaktadır.

CuCrO_2 nanoparçacıklarının optik özelliklerinin incelenmesi için UV-Vis spektrofotometre kullanılmıştır. Nanoparçacıklarının optik soğurum spektrumu Şekil 5.5(a)'da verilmiştir. Spektrumdaki eğriden de anlaşılacağı üzere, CuCrO_2 ultraviyole bölgesinde soğurma göstermektedir. CuCrO_2 nanoparçacıkları için soğurum kıyısı 409 nm olarak belirlenmiştir. CuCrO_2 'ye ait bant aralığı değeri Tauc denklemi (Eşitlik 3.10) yardımıyla 3,03 eV olarak hesaplanmış olup, Şekil 5.5(a)'da iç resim olarak verilmiştir. Bu değer, literatürde CuCrO_2 (2,95-3,35 eV) için bildirilen değerlerle uyumluluk göstermektedir (Benko ve Koffyberg, 1986; Nagarajan ve ark., 2001; Wang ve ark., 2011a; Chiu ve ark., 2012; Kaya ve ark., 2016).



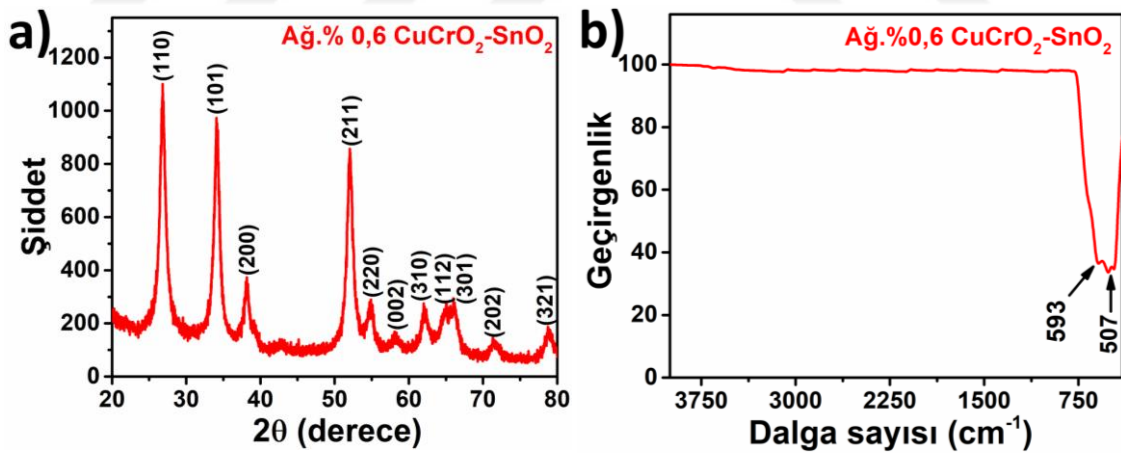
Şekil 5.5. CuCrO_2 nanoparçacıklarının (a) UV-Vis spektrumu (iç resim olarak $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ grafiği) ve (b) Mott-Schottky grafiği

CuCrO_2 nanoparçacıklarının hangi tip yarı iletken davranış sergilediğini belirlemek için Mott-Schottky ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.5(b), CuCrO_2 filmleri için elektriksel potansiyele karşılık $1/C^2$ değişimini göstermektedir. Mott-Schottky grafiğindeki negatif eğim, CuCrO_2 'nin p-tipi bir yarı iletken olduğunu

göstermektedir. CuCrO_2 yarı iletkeninin bant konumu hakkında bilgi edinmek için deneysel kısımda verilen eşitlik (Eşitlik 3.9) kullanılmış olup CuCrO_2 'nin düz bant potansiyeli (E_{fb}), 0,20 V olarak hesaplanmıştır. Bu değer vakum seviyesinin -5,26 eV altında bulunmaktadır. Hesaplanan E_{fb} ve E_g değerleri sayesinde CuCrO_2 'nin değerlilik bant enerji seviyesi -8,29 V olarak belirlenmiştir.

5.3.2. CuCrO_2 - SnO_2 heteroyapılarının karakterizasyonu

Tez çalışmasının bu bölümünde, SnO_2 nanofiberleri üzerine farklı oranlarda CuCrO_2 nanoparçacıkları dekore edilmiş ve en iyi fotokatalitik aktivite sergileyen heteroyapının yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla ilk olarak, ağırlıkça %0,25, 0,40, 0,50, 0,60, 0,75 ve 1,00 CuCrO_2 içeren CuCrO_2 - SnO_2 heteroyapıları hazırlanmış ve fotokatalitik aktiviteleri test edilmiştir. En yüksek fotokatalitik aktivite ağırlıkça %0,60 CuCrO_2 - SnO_2 heteroyapısı tarafından sergilenmiştir. Bu aşamadan sonraki karakterizasyon işlemlerine de, en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olan ağırlıkça %0,60 CuCrO_2 - SnO_2 heteroyapısı üzerinden devam edilmiştir.

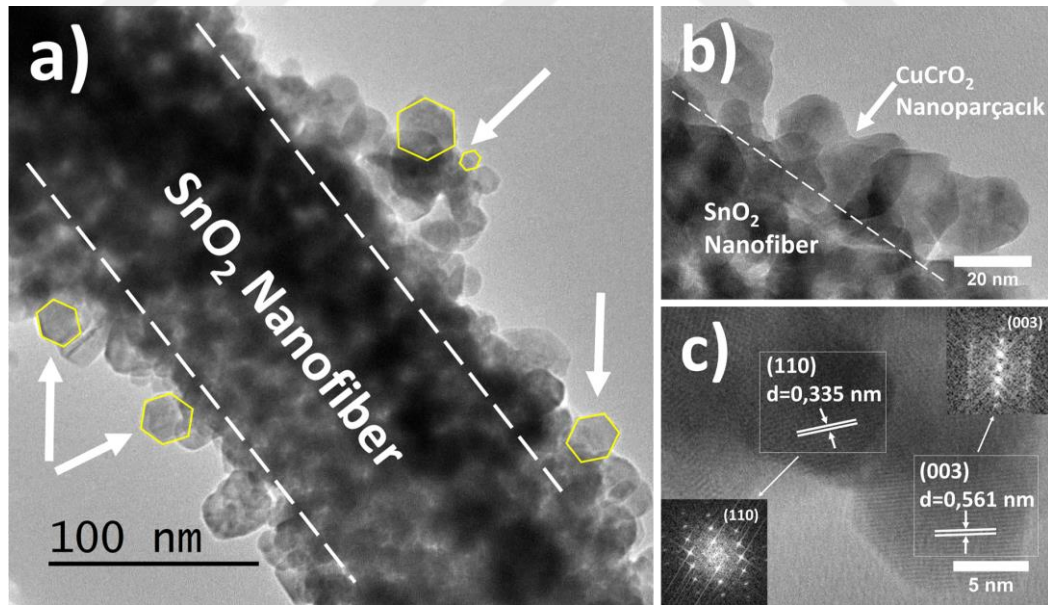


Şekil 5.6. Ağırlıkça %0,60 CuCrO_2 dekore edilmiş SnO_2 nanofiberlerinin (a) XRD paterni ve (b) FT-IR spektrumu

Şekil 5.6(a) ve (b)'de sırası ile ağırlıkça %0,60 CuCrO_2 dekore edilmiş SnO_2 nanofiberlerin XRD deseni ve FT-IR spektrumu verilmiştir. Dekore edilmiş numunenin XRD deseni, CuO - SnO_2 heteroyapısının XRD deseni ile benzerlik göstermekte olup, desende CuCrO_2 'ye ait herhangi bir pik gözlemlenmemektedir. Elde edilen XRD deseni, SnO_2 nanofiberinin XRD deseni de benzerlik göstermektedir. Bu durum CuO 'da

olduğu gibi, CuCrO_2 miktarının (ağ.%0,60) da XRD'nin tespit sınırının altında olması ile açıklanabilir. Şekil 5.6(b)'de CuCrO_2 dekore edilmiş SnO_2 nanofiberlerin FT-IR spektrumu verilmiştir. Spektrumda herhangi bir karbonil veya hidroksil titreşim pikinin olmaması malzemedeki tüm organik bileşiklerin başarılı bir şekilde uzaklaştırıldığını göstermektedir. Ayrıca, Şekil 3.9(b)'de verilmiş olan SnO_2 nanofiberlerine ait FT-IR spektrumu ile kıyaslandığında piklerde meydana gelen düşük frekans kayması, SnO_2 nanofiberlerinin CuCrO_2 nanoparçacıkları ile etkileşim halinde olduğunu bir göstergesidir.

Şekil 5.7'de ağırlıkça %0,60 CuCrO_2 dekore edilmiş SnO_2 nanofiberlerinin mikroyapısal özelliklerini incelemek için TEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 5.7(a)'da verilen TEM görüntüsünde CuCrO_2 nanoparçacıklarının ve SnO_2 nanofiberlerinin rastgele bir araya gelmesi neticesinde CuCrO_2 - SnO_2 heteroyapısını oluşturdukları görülmektedir. Dekore edilmiş CuCrO_2 nanoparçacıkları, gri kontrastta ve tipik altıgen plaka formunda (şekil üzerinde beyaz oklarla gösterilmiştir) bulunmaları sayesinde nanofiberlerden kolayca ayırt edilebilirler. Bu gözlem, CuCrO_2 - SnO_2 heteroyapısının oluştuğunu açıkça göstermektedir.



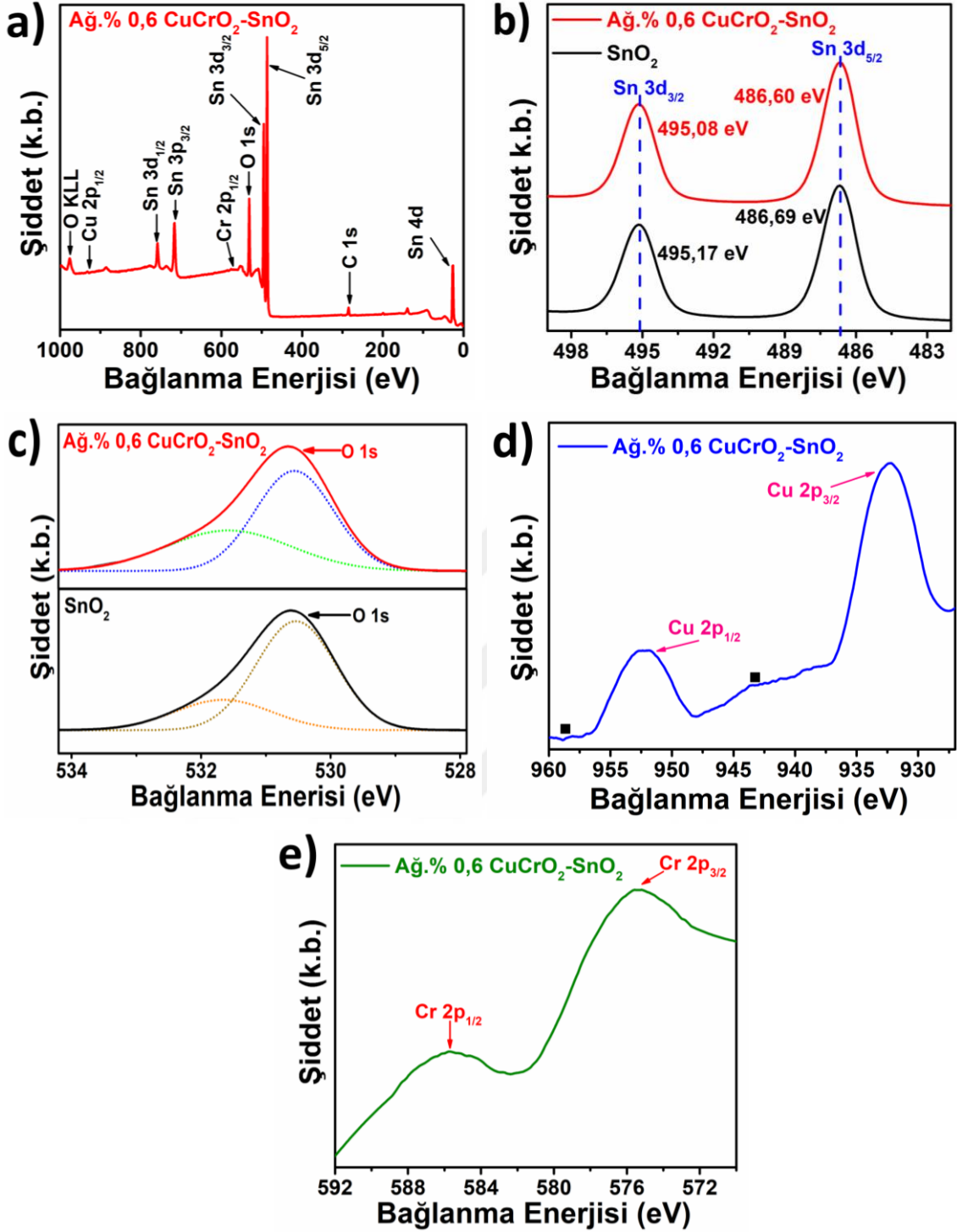
Şekil 5.7. Ağırlıkça %0,60 CuCrO_2 dekore edilmiş SnO_2 nanofiberlerin (a) TEM (b) yakınlaştırılmış TEM ve (c) HR-TEM (iç resim FFT) görüntüleri

Şekil 5.7(b)'de yakınlaştırılmış TEM görüntüsü verilmiştir. Heteroyapıdaki CuCrO_2 nanoparçacıklarının boyutlarını, hidrotermal yöntemle sentezlenmiş CuCrO_2 nanoparçacıklarının boyutlarıyla karşılaştırmak gerekirse, nanoparçacıkların

boyutlarında bir büyüme meydana geldiği görülmektedir. Katı hal difüzyonu ile oluşan belirgin boyun oluşumu Şekil 5.7(b)'de beyaz okla gösterilmiştir. Bu durum 1 saat boyunca 300 °C sıcaklıktaki atomik difüzyon ile gerçekleşebilir (Kumar ve ark., 2009). Ayrıca bu sonuç, Cu^{+1} ve Cr^{+3} iyonlarının Sn^{+4} ile interdifüz olabileceği sonucunu da doğrulamaktadır. Rutil SnO_2 'de, her bir Sn^{+4} iyonu altı O^{-2} iyonu ile çevrilidir ve Sn^{+4} katyonunun iyonik yarıçapı, 0,69 Å'dur. Diğer taraftan, rombohedral CuCrO_2 'de her bir Cu atomu, O-Cu-O oluşturan iki oksijen atomu arasına doğrusal olarak yerleşir. Cu^{+} katyonunun iyon yarıçapı 0,46 Å'dur. Benzer şekilde, altı oksijen atomu ile çevrili olan Cr atomu, c ekseninde boyunca Cu katmanıyla birleşir. Cr^{+3} 'ün iyon yarıçapı 0,615 Å'dur. Ek olarak Sn'nin atom kütlesi, Cu ve Cr atomlarının atom kütlelerinden neredeyse iki kat daha büyüktür. Bu nedenle 300 °C'de hem Cu hem de Cr iyonlarının SnO_2 'ye difüzyonu, Sn iyonlarının CuCrO_2 'ye difüzyonundan daha olasıdır.

Şekil 5.7(c)'de verilen HR-TEM görüntüsü, SnO_2 nanofiberi ile CuCrO_2 nanoparçacığı arasındaki teması açık bir şekilde ortaya koymaktadır. Şekilde iki farklı tipte latis parametresi görülmektedir. 0,561 nm olarak ölçülen komşu iki düzlem arası mesafe değeri CuCrO_2 'nin (003), 0,335 nm olarak ölçülen komşu iki düzlem arası mesafe değeri ise SnO_2 'nin (110) düzlemleri arası mesafe değerleridir. İşaretli bölgelerden alınan FFT görüntüleri, heteroyapıyı oluşturan SnO_2 ve CuCrO_2 nanoparçacıklarının tek kristalli yapıda olduğunu doğrular niteliktedir.

Ağırlıkça %0,60 CuCrO_2 dekore edilmiş SnO_2 nanofiberlerinin yüzeylerindeki iyonik türlerin elementel ve bağ durumları hakkında bilgi edinmek için XPS analizi yapılmıştır. Şekil 5.8(a)'da dekore edilmiş numuneye ait genel spektrum verilmiştir. Genel spektrumda bulunan Sn, O, Cu ve Cr pikleri; SnO_2 nanofiberinin yüzeyinde CuCrO_2 'nin varlığını açıkça göstermektedir. Şekil 5.8(b)'de SnO_2 nanofiberlerinin ve dekore edilmiş numunelerin yüksek çözünürlüklü Sn 3d XPS spektrumları verilmiştir. Dekore numune için Sn 3d_{5/2} ve Sn 3d_{3/2} piklerinin bağlanma enerjileri, sırasıyla 486,60 eV ve 495,08 eV olarak ölçülmüştür. SnO_2 için Sn 3d_{5/2} ve Sn 3d_{3/2} piklerine ait bağlanma enerjileri ise sırasıyla 486,69 eV ve 495,17 eV olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, ağırlıkça %0,35 CuO dekore edilmiş SnO_2 nanofiberlerine kıyasla SnO_2 nanofiberinin hem Sn 3d_{5/2} hem de Sn 3d_{3/2} çekirdek enerji değerlerinde 0,09 eV'luk negatif bir kayma olduğunu göstermektedir. Bu iki pikteki negatif kayma, kompozit bir arayüz ve oksijen boşluğu oluşumuna bağlanmıştır (Park ve ark., 2015).



Şekil 5.8. Ağırlıkça %0,60 CuCrO_2 dekore edilmiş SnO_2 nanofiberlerinin (a) genel, (b) Sn 3d, (c) O 1s, (d) Cu 2p ve (e) Cr 2p XPS spektrumları

Şekil 5.8(c)'de SnO_2 nanofiberlerinin ve dekore edilmiş numunelerin yüksek çözünürlüklü O 1s XPS spektrumları verilmiştir. SnO_2 nanofiberinin O 1s spektrumu 530,55 eV ve 531,49 eV olarak iki farklı pik bileşenine ayrılmakta olup 530,55 eV bağlanma enerjisindeki pik, SnO_2 'nin latis boşlukları ile ilişkilendirilmektedir. Ayrıca

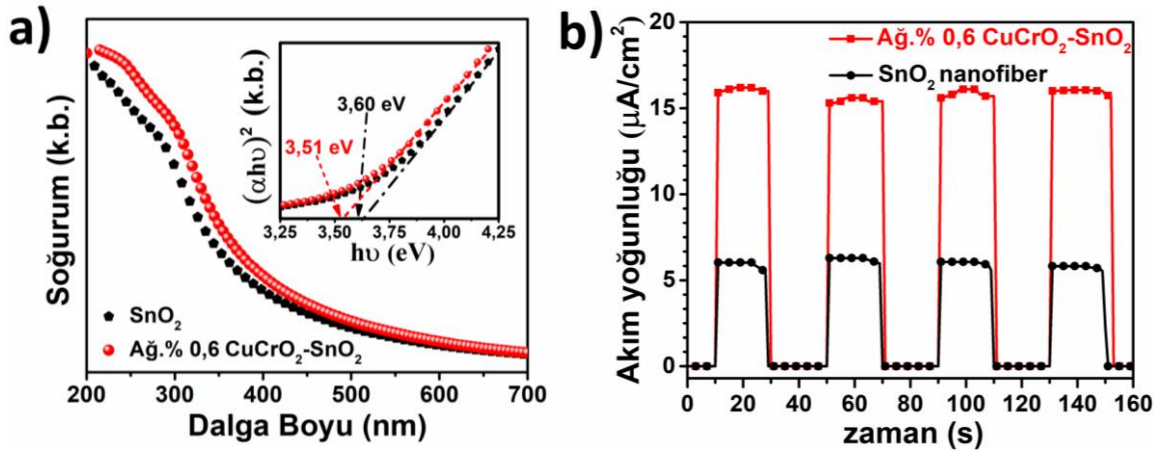
bu pik bazı durumlarda yüzey üzerindeki oksijen veya hidroksit bileşenleri gibi adsorbe edilmiş türlerle de ilişkilendirilmiştir (Reddy ve ark., 2016). 531,49 eV bağlanma enerjisindeki pik ise oksijen eksikliği olan bölgelerle ilişkilendirilmektedir (Marikutsa ve ark., 2010; Zhang ve ark., 2016). Dekore edilmiş numunenin O 1s spektrumu da SnO₂'de olduğu gibi iki bileşene ayrılmıştır. 530,65 eV'deki bağlanma enerjisi, SnO₂ ve CuCrO₂'deki latis oksijenleri ile ilişkilendirilirken, 531,54 eV'deki bağlanma enerjisi ise oksijen eksikliğine veya Ni, Cr, Mn ve Cu gibi metal iyonlarının SnO₂ ile birlikte kullanılmasıyla ilişkilendirilebilir (García-Tecedor ve ark., 2016).

Şekil 5.8(d)'de ağırlıkça %0,60 CuCrO₂ dekore edilmiş SnO₂ nanofiberlerinin Cu 2p yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu verilmiştir. 952,20 ve 933,27 eV bağlanma enerjilerinde bulunan iki pik, sırasıyla Cu 2p_{1/2} ve Cu 2p_{3/2}'ye karşılık gelmektedir. Spin orbital yarıma enerjisi 19,93 eV olarak hesaplanmıştır. Bu durum, dekore edilmiş malzemenin 1 saat boyunca 300 °C'de ısıtılması sonrası oluşturduğu heteroyapıdaki Cu'ların (+1) değerlikli olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu spektrumda 943,60 eV ve 959,61 eV bağlanma enerjilerinde (şekil üzerinde kare ile belirtilen) iki zayıf uydu piki bulunmakta olup bu pikler, dekore edilmiş numunedeki oksidasyon sonucu Cu'ların (+2) değerlikli de olabilecekleri anlamına gelmektedir. Bu durum, SnO₂ ile CuCrO₂'lerin heteroyapı oluşturmaları esnasında Cr eksikliğine neden olabildiklerini, bu durum ise dekore numunedeki Cu'nun hem +1 hem de +2 değerlikli olabileceği anlamına gelmektedir (Senthilkumar ve ark., 2015).

Şekil 5.8(e)'de ağırlıkça %0,60 CuCrO₂ dekore edilmiş SnO₂ nanofiberlerinin Cr 2p yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu verilmiştir. 585,87 ve 575,41 eV bağlanma enerjilerinde bulunan iki pik sırasıyla Cr 2p_{1/2} ve Cr 2p_{3/2}'ye karşılık gelmektedir. Bu bulgular, heteroyapılı fotokatalizörde hem CuCrO₂ ve hem de SnO₂'nin varlığını doğrulamaktadır. Bu çalışmada, fiber üstü katkılama yapılmasına rağmen Cu ve Cr'nin SnO₂ latisine difüze olduğu, elde edilen sonuçlar çerçevesinde düşünülmektedir. Dekore numunede Sn⁺⁴ iyonlarının yanı sıra Cu⁺² veya Cr⁺³ iyonlarının da bulunması SnO₂ latisinde daha fazla oksijen boşluğu oluşturmaktadır. Ayrıca metal iyonların kristal yapıya dahil edilmesi yeni enerji seviyeleri oluşturabilir. Sonuç olarak, SnO₂ nanofiberlerine CuCrO₂ dekore edilerek, nanofiberlerin fotokatalitik aktivitesinin iyileştirilmesi için bir mekanizma sağlanabilir (Xiong ve ark., 2015; Kaya ve ark., 2018).

Dördüncü bölümde yarı iletken malzemelerin fotokatalitik etkinliğinin; soğurum miktarı, dalga boyu aralığı, soğurum pik pozisyonu ve ışık kaynağı ile ilişkili

olduğundan bahsedilmişti. Bu nedenle, SnO₂ nanofiberleri üzerine dekore edilen CuCrO₂ miktarının heteroyapılı fotokatalizörün optik özellikleri üzerindeki etkisini belirlemek için UV analizi gerçekleştirilmiştir. SnO₂ nanofiberlerinin ve %0,60 CuCrO₂ ile dekore edilmiş SnO₂ nanofiberlerin soğurum spektrumları, Şekil 5.9(a)'da verilmiştir. SnO₂'nin soğurum başlangıç noktası ile kıyaslandığında, Şekilden de anlaşılacağı üzere ağırlıkça %0,60 CuCrO₂ dekore edilen SnO₂ nanofiberinin soğurum kenarının SnO₂'ye göre görünür bölgeye kaydığı görülmüştür. SnO₂'ye ait soğurum kenar değeri 344 nm iken, bu değer dekore numune için 353 nm'dir. Bu duruma sebep olarak, dekore edilen CuCrO₂ nanoparçacıklarının SnO₂ nanofiberlerine nazaran daha dar bant aralığına sahip olması gösterilebilir. Görünür bölgeye doğru genişletilmiş soğurum aralığının bir sonucu olarak, elektron-boşluk çiftlerinin oluşabilme oranlarındaki artış sayesinde numunenin fotokatalitik etkinliği artış gösterebilir (Shifu ve ark., 2008; Zhao ve ark., 2014). SnO₂ ve ağırlıkça %0,60 CuCrO₂-SnO₂ heteroyapısına ait bant aralığı değerleri Tauc denklemi (Eşitlik 3.10) kullanılarak sırasıyla 3,60 ve 3,51 eV değerlerinde hesaplanmış olup, Şekil 5.9(a)'da iç resim olarak verilmiştir. Bu sonuçla, CuCrO₂-SnO₂ heteroyapısının SnO₂ nanofiberine kıyasla daha iyi fotokatalitik aktivite sergilemesi beklenebilir.



Şekil 5.9. SnO₂ nanofiberlerinin ve ağırlıkça %0,60 CuCrO₂ dekore edilmiş SnO₂ nanofiberlerinin (a) UV spektrumları (iç resim olarak $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ grafikleri) ve (b) foto-akım yoğunlukları (deneyler görünür ışık altında açma/kapama çevrimleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir)

SnO₂ ve ağırlıkça %0,60 CuCrO₂ içeren heteroyapılı fotokatalizörlerinin foto-uyarılmış yüklerinin ayrılma verimliliğini incelemek için foto-akım yoğunluğu ölçümleri gerçekleştirilmiş olup Şekil 5.9(b)'de verilmiştir. Ölçümler neticesinde ağırlıkça %0,60 CuCrO₂-SnO₂ heteroyapısının akım yoğunluğu değerinin (17 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$),

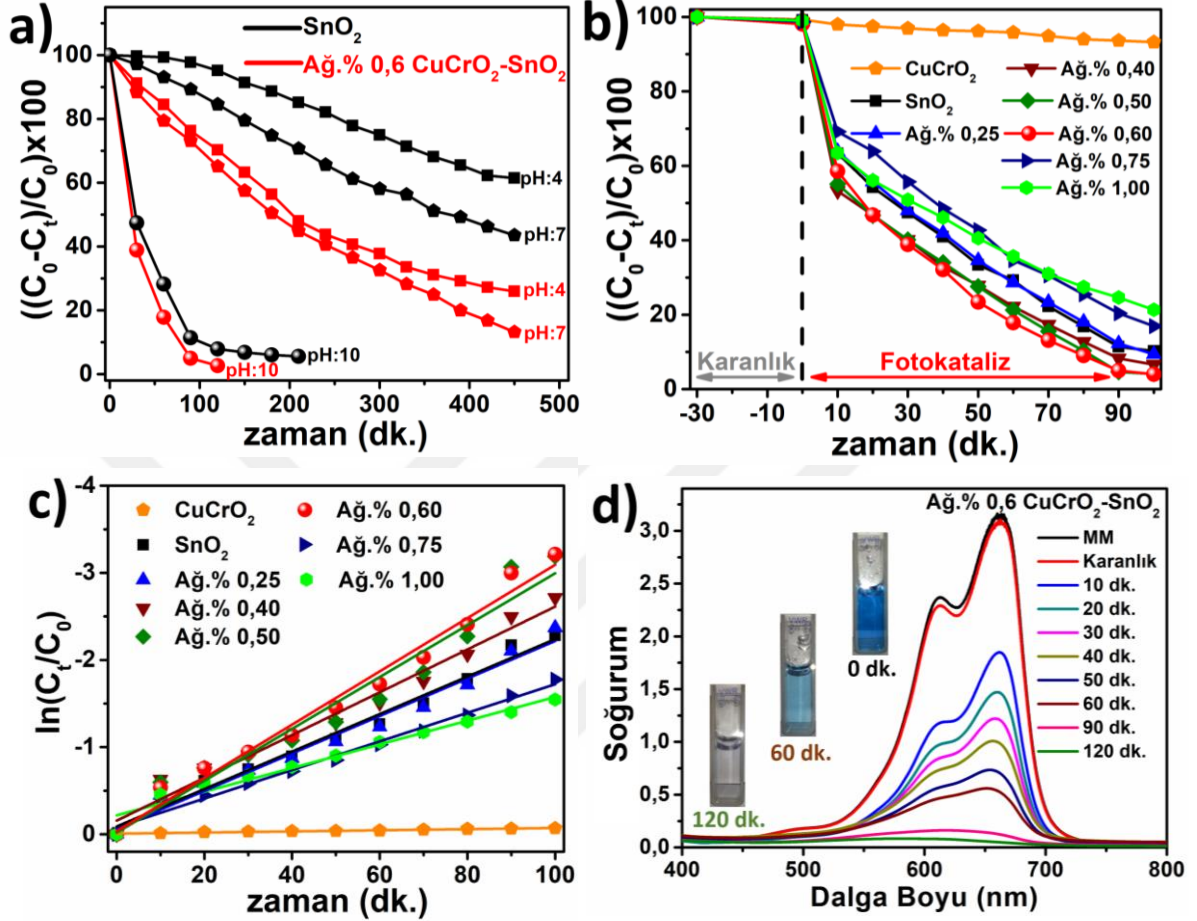
SnO₂'nin akım yoğunluğu değerinin (6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) neredeyse 3 katı olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuç, SnO₂ nanofiberine CuCrO₂ dekore edilmesi sayesinde e^-h^+ çiftlerinin ayrılmasında (yük ayrımında) nanofiberlere kıyasla bir iyileşme olduğunu göstermektedir.

5.3.3. Fotokatalitik özellikler

Bölüm 4.3.3'te çözelti pH'ının fotooksidasyon verimini ve kinetiğini nasıl etkilediği ve denemelerde neden üç farklı pH parametresinin kullanıldığı ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır. Benzer şekilde burada da pH değerinin fotokatalitik aktivite üzerine etkisini incelemek için üç farklı pH değerine (pH=4,0, 7,0 ve 10,0) sahip çözeltiler hazırlanıp SnO₂ ve ağırlıkça %0,60 CuCrO₂-SnO₂ fotokatalizörlerinin MM'nin bozunması üzerine etkisi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 5.10(a)'da verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere nanofiberlerin fotokatalitik aktivitesi, başlangıçtaki çözeltinin pH'ındaki artışla önemli ölçüde artmıştır. SnO₂ nanofiberlerinin pH=4 ve pH=7 için 450 dk sonunda bozunma değerleri sırasıyla %38,2 ve %52,7 olarak ölçülmüştür. Maksimum bozunma ise pH=10'da sağlanmış ve 210 dk'da %94,3'lük bozunma değeri ulaşılmıştır. Ağırlıkça %0,60 CuCrO₂ dekore edilmiş SnO₂ fotokatalizörü için de benzer bir eğilim söz konusudur. pH=4 ve pH=7 için 450 dk'luk fotokataliz sonrasında sırasıyla %71,4 ve %88,2'ye ulaşılmıştır. pH=10'da ise, pH=4 ve pH=7'ye kıyasla oldukça yüksek bir bozunma verimi ve kinetiği sergilenmiş olup 120 dk içerisinde hemen hemen tüm MM bozunmuştur. pH değişimi ile verimliliğin artması muhtemelen yüzeyde bulunan yüklerin modifikasyonu ve yüzey adsorpsiyonunun artmasından kaynaklanmaktadır. Elde edilen bu sonuçlar bir önceki bölümde incelemiş olduğumuz CuO-SnO₂ heteroyapısının sonuçları ile kıyaslandığında daha düşük bozunma değerlerine sahiptir. CuCrO₂'nin bant aralığının CuO'nun bant aralığından oldukça geniş olmasının bu duruma neden olduğu düşünülmektedir.

Şekil 5.10(b)'de SnO₂ nanofiberlerinin, CuCrO₂ nanoparçacıklarının ve farklı miktarlarda CuCrO₂ dekore edilmiş (ağırlıkça %0,25-1,00) heteroyapıların varlığında, MM'nin başlangıç konsantrasyonunda meydana gelen %bozunma değeri sistematik olarak test edilmiştir. Tüm fotokataliz deneyleri pH=10'da aynı konsantrasyona sahip MM ile yapılmıştır. Sadece CuCrO₂ nanoparçacıkları kullanılarak gerçekleştirilen bozunma deneyinde, CuCrO₂'nin zayıf fotokatalitik aktivite gösterdiği, 90 dk içerisinde MM'nin sadece %12'lik kısmını uzaklaştırdığı gözlemlenmiştir. CuCrO₂'nin bir

fotokatalizör olarak zayıf performans göstermesi, bu malzemedeki yük taşıyıcıların yeniden birleşme eğiliminin yüksek olması ile ilişkilendirilebilir. SnO₂ nanofiberlerinin ise 1 saat içerisinde MM'nin yaklaşık %71'lik kısmını uzaklaştırdığı gözlemlenmiştir.



Şekil 5.10. (a) SnO₂ ve ağ.%0,60 CuCrO₂-SnO₂ fotokatalizörleri kullanılarak pH'nın MM bozunması üzerine etkisi (b) farklı miktarlarda CuCrO₂ dekore edilmiş heteroyapıların MM çözeltisinin bozunması üzerine etkisi, (c) birinci dereceden kinetik verilere ait ln grafiği ve (d) ağ.%0,60 CuCrO₂-SnO₂ heteroyapısı ile muamele edilmiş MM çözeltisinin gerçek zamanlı UV-Vis soğurum spektrumları

Düşük dekorasyon miktarına sahip, örneğin ağırlıkça %0,25 CuCrO₂ dekore edilen SnO₂ nanofiberleri %70'lik bozunma göstererek, SnO₂'ye benzer bir fotokatalitik aktivite sergilemiştir. Ağırlıkça %0,40, 0,50 ve 0,60 CuCrO₂ dekore edilen SnO₂ nanofiberleri sırasıyla, %77, 79 ve 83'lük bozunma göstererek SnO₂ ile karşılaştırıldığında daha yüksek fotokatalitik aktivite ortaya koymuşlardır. Daha fazla CuCrO₂ içeren numunelerde ise (ağ.%0,75 ve %1,00) fotokatalitik aktivitenin az da olsa düştüğü gözlemlenmiş olup, %0,75 ve %1,00 CuCrO₂ dekore edilmiş numuneler sırasıyla %66 ve %65'lik bozunma göstermiştir. CuO-SnO₂ heteroyapısında olduğu gibi, dekore CuCrO₂'nin de miktarı arttıkça, CuCrO₂ nanoparçacıkları SnO₂

nanofiberlerinin yüzeyinde toplanarak aglomerasyona neden olabilir. Bu nedenle e^-h^+ çiftlerinin yeniden bileşme eğilimini bir artış meydana gelebilir. Buna ilave olarak CuCrO_2 nanoparçacıklarının fazlası SnO_2 nanofiberlerinin foton soğurumunu düşürebilir ve fotokatalitik aktivitede düşüşe neden olabilir (Xiong ve ark., 2015).

Tüm fotokatalizörler arasında, ağırlıkça %0,60 CuCrO_2 içeren numune, 120 dk içerisinde MM'nin %97'lik kısmını gidererek en yüksek fotokatalitik performansı sergileyen heteroyapılı olmuştur. Fotokatalizörlerin fotokatalitik aktivitelerinin, CuCrO_2 miktarına bağlı olduğu aşikardır. Fotokatalitik aktivite testlerinin sonuçları üç farklı dekorasyon rejimi altında Çizelge 5.2'de sunulmaktadır.

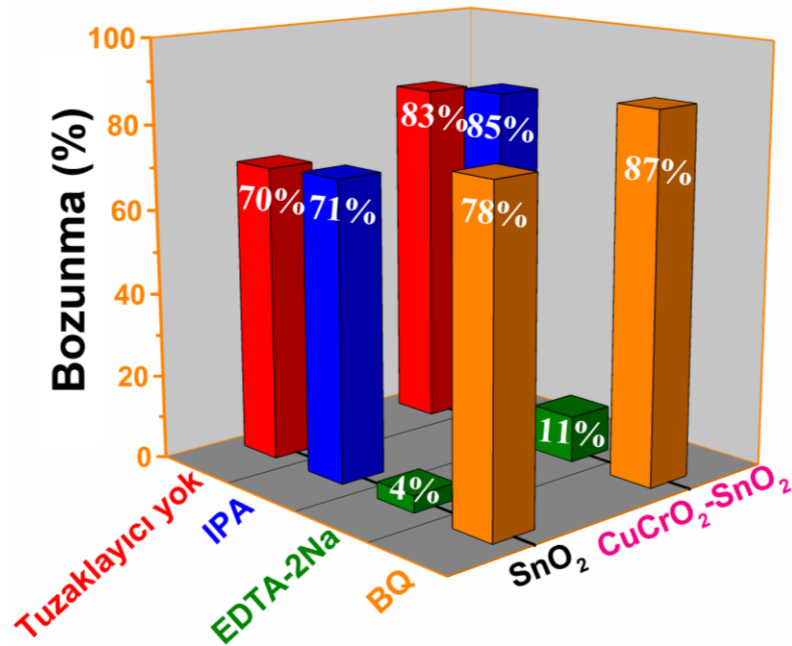
Çizelge 5.2. SnO_2 nanofiberlerinin CuCrO_2 dekorasyon miktarına bağlı fotokatalitik aktivitesi

Dekorasyon rejimi	MM konsantrasyonu (ppm)	CuCrO_2 Miktarı (ağırlık %)	1 saatteki Bozunma miktarı (%)	k (sa^{-1})
Düşük	20	0,25	72	1,32
	20	0,40	77	1,56
Orta	20	0,50	79	1,74
	20	0,60	83	1,86
Yüksek	20	0,75	66	1,02
	20	1,00	65	0,90

Şekil 5.10(c)'de CuCrO_2 ve farklı oranlarda CuCrO_2 içeren heteroyapılı fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılmasında Langmuir-Hinshelwood birinci dereceden kinetik modeli ($\ln(C_t/C_0)=kt$) kullanılmıştır. Elde edilen veriler, tüm numunelerin fotokatalitik bozunma reaksiyonlarının birinci dereceden modele uyduğunu ortaya koyan doğrusal bir davranış sergilemiştir. Reaksiyonların birinci derece hız sabitleri (k), bu grafiklerin eğiminden hesaplanmış olup CuCrO_2 nanoparçacıkları ve SnO_2 nanofiberleri için reaksiyon hız sabitleri, sırasıyla 0,32 ve 1,182 sa^{-1} olarak belirlenmiştir. Ağırlıkça %0,25, 0,40, 0,50, 0,60, 0,75 ve 1,0 CuCrO_2 içeren heteroyapılı numunelerin k değerleri ise sırasıyla 1,32, 1,56, 1,74, 1,86, 1,02 ve 0,90 sa^{-1} bulunmuştur. Heteroyapılı numunelerin reaksiyon hızı sabitlerinin SnO_2 nanofiberlerinden daha yüksek değerlerde olduğu açıktır. Ağırlıkça %0,60 CuCrO_2 - SnO_2 'nin MM'nin üzerindeki fotokatalitik bozunma hızı 1,860 sa^{-1} olarak, SnO_2 'nin bozunma hızından yaklaşık %41 daha yüksektir. Bu durum, p-n oluşumu sayesinde yük taşıyıcıların yeniden birleşme eğiliminin azalması ve CuCrO_2 nanoparçacıklarının ilavesiyle fotokatalizörün ışık soğurma kabiliyetinin artması ile açıklanabilir.

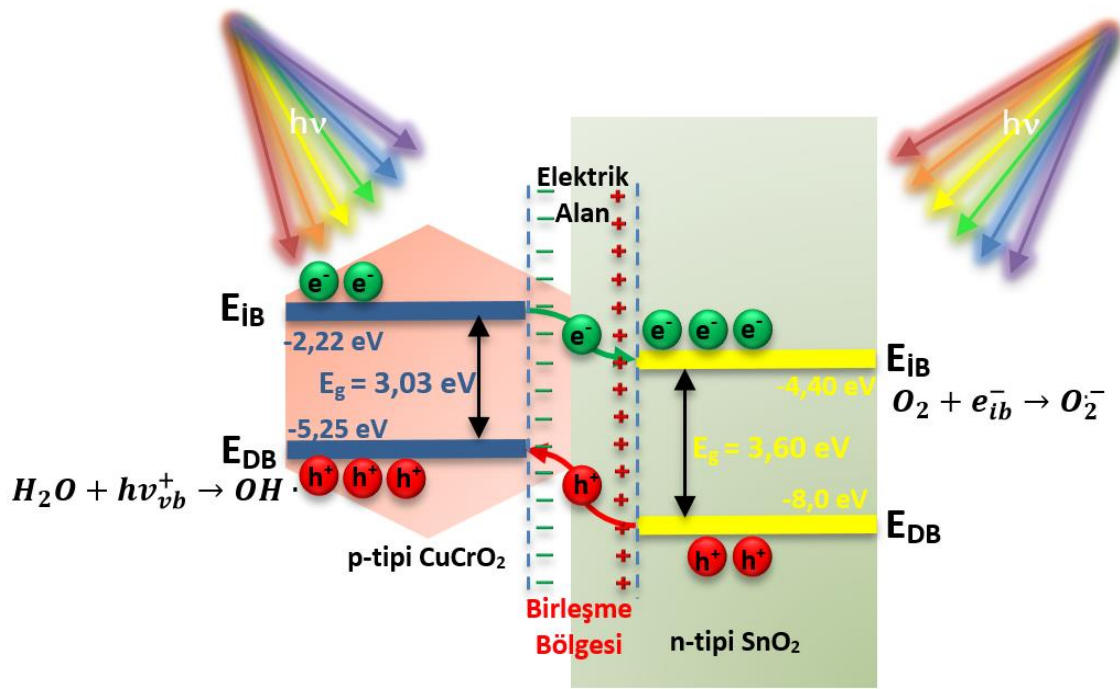
Şekil 5.10(d)'de maksimum fotokatalitik aktivite sergileyen numuneye (ağ.%0,60 $\text{CuCrO}_2\text{-SnO}_2$) ait gerçek zamanlı soğurum spektrumları verilmiştir. Bu grafik, ~664 nm'deki MM'ye ait soğurum pikinin ışığa maruz kaldıktan sonra hızlı bir şekilde azaldığını ve 90-120 dk sonunda ise neredeyse tamamen kaybolduğunu göstermektedir. 5.10(d)'de iç resim olarak verilen dijital görüntüler, çözeltinin renginin deney sırasında koyu maviden şeffaf renge dönüştüğünü göstermekte olup bu durum MM boyasının ortamdaki uzaklaştırıldığını doğrular niteliktedir. Ek olarak, grafikteki maksimum soğurum pikinin bulunduğu dalga boyundan (664 nm), 623 nm'ye doğru bir kayma gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin fotokataliz ile MM'nin kromoforik yapısının parçalanmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir (Houas ve ark., 2001).

SnO_2 ve CuCrO_2 dekore edilmiş SnO_2 fotokatalizörlerinin MM'nin bozunmasını sağlayan mekanizmalarını ortaya çıkarmak için bazı tuzaklayıcı kimyasallar kullanılarak fotokataliz deneyleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.11.). Bu kimyasallar; IPA, EDTA-2Na, BQ olup, sırasıyla $\cdot\text{OH}$, h^+ ve $\cdot\text{O}_2^-$ radikallerini belirlemede kullanılmıştır. Şekil 5.11'in ön tarafındaki kolonlarda, SnO_2 fotokatalizörünün tuzaklayıcı kimyasal yokluğunda/varlığında MM'nin bozunması üzerine etkisi verilmiştir. Bölüm 4.3.3'te de bahsedildiği üzere SnO_2 için boya bozunurluğu aktif boşluklar yardımıyla doğrudan oksidasyon mekanizması ile gerçekleşmektedir.



Şekil 5.11. SnO_2 nanofiberi ve ağ.%0,60 $\text{CuCrO}_2\text{-SnO}_2$ heteroyapılı fotokatalizörlerinin tuzaklayıcı kimyasal (EDTA, IPA veya BQ) yokluğunda/varlığında MM'nin bozunması üzerine etkisi

Şekil 5.11'in arka tarafındaki kolonlarda ise ağırlık %0,60 $\text{CuCrO}_2\text{-SnO}_2$ fotokatalizörünün tuzaklayıcı kimyasal yokluğunda/varlığında MM'nin bozunması üzerine etkisi verilmiştir. Herhangi bir tuzaklayıcı kimyasal kullanılmadığında %83'lük bir bozunma gözlemlenirken IPA, EDTA-2Na ve BQ varlığında sırasıyla %85, 11 ve 87'lik bir bozunma gözlemlenmiştir. MM'nin bozunurluğu, EDTA-2Na ilavesiyle önemli ölçüde azalırken, IPA ve BQ tuzaklayıcı kimyasalları ilave edildiğinde kimyasal kullanılmadan elde edilen bozunma oranına göre küçük bir azalma göstermiştir. Bu bulgular, ağırlık %0,60 $\text{CuCrO}_2\text{-SnO}_2$ fotokatalizörü ile MM'nin bozunmasında $\cdot\text{O}_2^-$ ve $\cdot\text{OH}$ radikallerinin h^+ 'ya kıyasla daha az aktif olduklarını ortaya koymaktadır.



Şekil 5.12. $\text{CuCrO}_2\text{-SnO}_2$ p-n heteroyapısı için önerilen şematik gösterim

Yukarıdaki tartışmalar göz önünde bulundurulduğunda, SnO_2 nanofiberleri ve p-n heteroyapılı $\text{CuCrO}_2\text{-SnO}_2$ fotokatalizörleri için önerilen mekanizma, şematik olarak Şekil 5.12'te verilmiştir. SnO_2 , Fermi enerji seviyesi iletim bandına yakın olan n-tipi bir yarı iletkenidir. CuCrO_2 ise Fermi enerji seviyesi, değerlilik bandına yakın olan p-tipi bir yarı iletkenidir. n-tipi SnO_2 ve p-tipi CuCrO_2 bir p-n heteroyapısı oluşturduğunda, elektronlar SnO_2 'den CuCrO_2 'ye hareket ederken, boşluklar ise CuCrO_2 'den SnO_2 'ye doğru hareket eder. Böylece, üretilen elektronlar SnO_2 'nin iletim bandına akarken,

boşluklar ise CuCrO_2 'nin değerlilik bandına hareket etmektedir. Bu sayede, iki yarı iletken arasında bir elektrik alan bölgesi oluşur. p-n heteroyapısında oluşan bu elektrik alan e^-h^+ çiftlerinin yeniden birleşme eğiliminin azalmasını sağlar. SnO_2 numunesinde MM'nin ayrışması, SnO_2 'nin değerlilik bandındaki boşluklar tarafından doğrudan oksidasyon ile gerçekleşirken, bu boşluklara ek olarak ağırlıkça %0,60 CuCrO_2 - SnO_2 numunesinde dahili elektrik alan sayesinde CuCrO_2 'nin değerlilik bandına taşınan boşluklar da boya moleküllerini oksitleyebilirler. Ayrıca CuCrO_2 , p-tipi bir yarı iletken olduğu ve redoks potansiyelinden daha negatif iletim bandı potansiyeline sahip olduğu için radikallerin oluşmasını sağlar. Bu sayede heteroyapının fotokatalitik aktivitesi artmaktadır.

5.4. Sonuçlar

Tezin bu bölümünde, n-tipi SnO_2 nanofiberleri ile p-tipi CuCrO_2 nanoparçacıkları kullanılarak p-n heteroyapısı üretilmiş ve elde edilen heteroyapı fotokataliz çalışmalarında kullanılmıştır. SnO_2 'nin fotokatalitik özelliklerinin geliştirilmesinde kullanılmak üzere CuCrO_2 nanoparçacıkları hidrotermal yöntemle başarılı bir şekilde üretilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları neticesinde CuCrO_2 'nin rombohedral yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca CuCrO_2 'nin, p-tipi iletkenlik sergilediği ve bant aralığının 3,03 eV olduğu belirlenmiştir. p-tipi CuCrO_2 nanoparçacıkları n-tipi SnO_2 nanofiberlerine dekore edilerek p-n heteroyapılı fotokatalizörler üretilmiş olup, elde edilen fotokatalizörler daha sonra MM'nin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Ağırlıkça %0,60 CuCrO_2 kullanılarak üretilen fotokatalizör, 90 dk içerisinde %97'lik boya bozunumu ile en yüksek fotokatalitik aktiviteyi sergilemiştir ($k=1,86 \text{ sa}^{-1}$). Bu değer, SnO_2 nanofiberine ait değerden ($k=1,182 \text{ sa}^{-1}$) %41 daha yüksektir. Ayrıca yapılan tuzaklama deneylerinde SnO_2 varlığında sadece h^+ 'ların etkili olduğu, ağırlıkça %0,60 CuCrO_2 - SnO_2 varlığında ise h^+ 'ların oldukça etkili olduğu, $\cdot\text{O}_2^-$ ve $\cdot\text{OH}$ radikallerinin ise h^+ 'ya kıyasla daha düşük bir etkiye sahip oldukları gözlemlenmiştir. Ek olarak p-n heteroyapısının dahili elektrik alan oluşturması sayesinde yük taşıyıcıların yeniden birleşme eğiliminde azalma meydana geldiği hem yapılan foto-uyarım hem de fotokataliz deneyleri neticesinde anlaşılmıştır. CuCrO_2 - SnO_2 heteroyapısının fotokatalitik verimliliğinin geliştirilmesinde; yüksek

yüzey alanı, etkili yük ayrımı ve daha fazla aktif türün reaksiyona dahil olmasının etkili olduğu sonucuna varılmıştır.



6. PMN-PT/SnO₂ HETEROYAPILARI

Tez çalışmasının bu bölümünde, öncelikle PMN-PT (Pb[Mg,Nb]O₃-PbTiO₃) nanoparçacıkları kolloidal kaplama yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Elde edilen PMN-PT nanoparçacıklarının ve SnO₂ nanofiberleri ile oluşturdukları heteroyapıların mikroyapısal, morfolojik ve optik özellikleri karakterize edilmiştir. Heteroyapılı fotokatalizördeki PMN-PT nanoparçacıklarının miktarındaki değişimin fotokatalitik aktiviteye etkisi hem manyetik karıştırıcı ortamında hem de bu parçacıkların sahip olduğu piezoelektrik davranışı ortaya çıkarmak amacıyla ultrasonik dalga titreşimi altında incelenmiştir.

6.1. Kaynak Araştırması

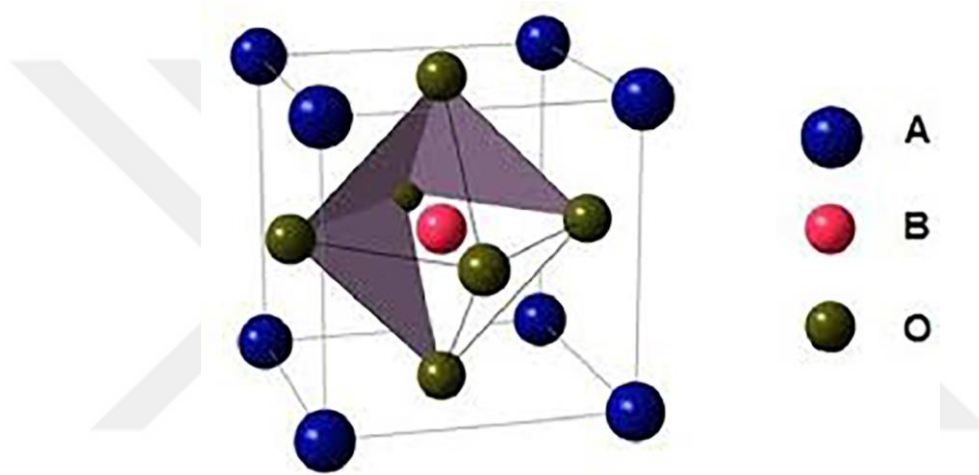
Mekanik enerjiyi elektrik enerjisine veya elektrik enerjisini mekanik enerjiye dönüştürme kabiliyetine sahip olan piezoelektrik malzemeler, son yıllarda araştırmacılar tarafından hidrojen üretimi ve atıksulardan organik kirleticilerin uzaklaştırılması gibi birçok uygulamada kullanılmıştır (Li ve ark., 2015; Wang ve ark., 2018). Özellikle piezoelektrik malzemelerin katalitik performansı 1970'lerden beri oldukça ilgi çekmektedir (Zhang ve Li, 2012). Piezoelektrik malzemelerin alt kolu olan ferroelektrikler, kendiliğinden kutuplanma özellikleri sayesinde dahili elektrik alan oluşturabilirler. Bu dahili elektrik alan, yük taşıyıcıların birbirlerinden ayrılmasını kolaylaştırabilir ve bu sayede ferroelektrik malzemeler yüksek fotokatalitik aktivite sergileyebilir (Choudhury ve ark., 2005; Feng ve ark., 2017; Feng ve ark., 2018).

Piezokataliz, piezoelektrik malzemelerin gerinme durumunu kullanarak katalitik sürecin oluşmasını sağlayan veya iyileştiren bir stratejiye sahiptir (Starr ve ark., 2012). BaTiO₃, PZT (Pb(Zr,Ti)O₃), ZnSnO₃, PMN-PT (Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃), MoS₂, BiOIO₃, NaNbO₃, BiFeO₃ ve Bi₂O₂(OH)(NO₃) gibi oksit seramikler, piezokataliz için en ideal adaylardır (Starr ve ark., 2012; Li ve ark., 2015; Lo ve ark., 2015; Ci ve ark., 2017; Huang ve ark., 2017; Wu ve ark., 2018; Zhao ve ark., 2019).

Perovskit kristal yapıya sahip PMN-PT, geniş kullanım alanlarına sahip piezoelektrik malzemelerden birisi olup dikkate değer bir piezoelektrik yük katsayısı (d) değeri ortaya koymaktadır (2500 pC/N) (Luo ve ark., 2010). Piezoelektrik yük katsayısı, uygulanan mekanik gerilime karşı alınan elektrik yükünü ifade etmektedir. 2500 pC/N gibi bir "d" değeri, diğer geleneksel piezoelektrik seramiklere ait değerlerden çok daha

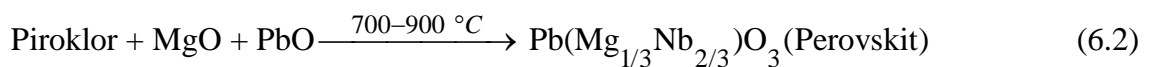
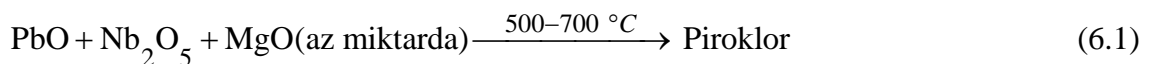
yüksektir. Örneğin, tek kristal yapıları (1-x)PMN-xPT'nin (x=0,30-0,35) piezoelektrik yük katsayısı, BaTiO₃'ün yük katsayısının 30, ZnO'nun yük katsayısının ise 90 katıdır (Xu ve ark., 2013; Kalem ve ark., 2018).

Perovskit yapısı, ABO₃ birim formülüne sahiptir. Yapı içerisindeki 12 tane koordinasyon sayısına sahip ve O²⁻ iyonları tarafından kuşatılmış olan A-konumlu katyonlar, basit kübik yapının köşelerinde bulunur. B-konumlu katyon, basit kübik yapının ve aynı zamanda O²⁻ iyonlarının oktahedral merkezinde yer alır. Perovskit yapı, ismini kalsiyum titanat (CaTiO₃) olan perovskit mineralinden almaktadır (Ye, 1998; Katz, 2020). Şekil 6.1, basit kübik perovskit yapıyı temsil etmektedir.



Şekil 6.1. Kübik perovskit birim hücresi (Tailor, 2010)

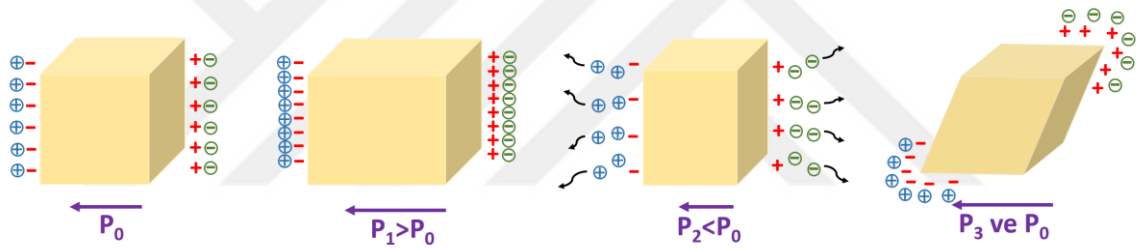
Hem piezoelektrik hem de ferroelektrik özelliğe sahip perovskit PMN-PT'nin sahip olduğu yüksek piezoelektrik yük katsayısı özelliği, bu malzemeyi fotokataliz uygulamalarında önemli kılmaktadır (Dai ve ark., 2017a). Ancak, kurşun ve niyobyumu bir arada bulduran PMN-PT'nin kompozisyonlarının üretimi diğer piezoelektrik seramiklere kıyasla zordur. PMN üretimi esnasında gerçekleşen ve literatürde belirtilen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Bouquin ve ark., 1991).



Gerçekleşen bu reaksiyonlardan; 6.1 no'lu reaksiyon tam olarak denk olmadığı için istenmeyen piroklor fazları ($Pb_5Nb_4O_5$, $Pb_3Nb_2O_8$, $Pb_{1.83}Nb_{1.71}Mg_{0.29}O_{6.39}$, $Pb_{1.86}Nb_{1.76}Mg_{0.24}O_6$, vd.) perovskit fazına tamamıyla dönüşmemektedir. Perovskit fazında Pb/Nb oranı 1,5 iken, piroklor fazlarında bu oran genellikle 1,5'ten daha azdır (Wakiya ve ark., 1994). Reaksiyon sonucu elde edilen ürün, perovskit ve piroklor fazlarının karışımıdır. Oldukça düşük Curie sıcaklığına ($-70\text{ }^{\circ}\text{C}$) ve dielektrik sabitine ($\sim 200\text{ pC/N}$) sahip olan piroklor fazları, içerisinde buldukları bütün ferroelektrik seramiklerin dielektrik ve elektromekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedirler. Yüksek piezoelektrik ve dielektrik parametrelerin elde edildiği kompozisyonlardaki $(1-x)\text{PMN}-(x)\text{PT}$ ($x=0,30-0,40$) piezoelektrik seramiklerde piroklor fazların varlığı nedeniyle dielektrik ve mekanik kayıplar oldukça fazladır. PMN-PT'nin üretimindeki bu olumsuzlukları gidermek için tez çalışması kapsamında koloidal kaplama yöntemi uygulanmıştır (Kalem ve ark., 2018). Bu yöntemde; Nb_2O_5 toz parçacıklarının yüzeyleri sıvı süspansiyon ortamında $Mg(OH)_2$ ile kaplanarak, direkt PbO ile reaksiyona girmesi engellenmekte ve böylece piroklor fazlarının oluşumunun önüne geçilebilmektedir.

Mekanik olarak deforme olabilen piezoelektrik malzemeler hem serbest hem de bağıl yüklerin enerjisini artıran bir elektrik alanını oluştururlar (Starr ve ark., 2012). Piezoelektrik malzemeler, uygulanan gerilmenin şiddetine göre yüzlerce voltluk potansiyel oluşturabilir (Wang, 2012). Piezoelektrik malzemeler gerildiğinde, kafes yapısında meydana gelen yer değişikliği sonucu çift kutuplu momentler oluşmaktadır. Gerilme, farklı yönlerde polarize elektrik alanı oluşturur. Bu polarize potansiyel tarafından serbest elektronlar ve boşluklar veya foto-uyarılmış yükler ayrılarak ters yöne doğru hareket etmeye zorlanır. Sonuç olarak, yük taşıyıcılarının yeniden birleşmesi engellenebilir veya yeniden birleşme eğilimi azaltılabilir. Bu sayede indirgeme reaksiyonu için katalizörlerin yüzeyindeki aktif bölgelere daha fazla elektron ve boşluk ulaşabilir (Wang ve ark., 2019). Şekil 6.2'de ultrasonik dalga titreşimi ile oluşan gerilimin, PMN-PT'nin kutuplanma potansiyeli üzerindeki etkisi şematik olarak verilmiştir. PMN-PT'nin elektrik alanını belirleyen kendiliğinden kutuplanma potansiyeli, PMN-PT nanoparçacıklarına uygulanan herhangi bir gerilim neticesinde değiştirebilir. Herhangi bir gerilmeye maruz kalmayan parçacıktaki kutuplanma potansiyeli ve yönü, Şekil 6.2.'deki P_0 değerine sahip vektör ile gösterilmektedir. PMN-PT nanoparçacıkları, su içinde ultrasonik dalga titreşimine maruz kaldıklarında nanoparçacıklara periyodik akustik basınç ve bölgesel ekstra yüksek basınç uygulanmış

olur. Nanoparçacıkların konumları ve yönlenmeleri rastgele olduğu için, nanoparçacıklar ultrasonik işlem sırasında farklı gerilim türlerine maruz kalmaktadır. Bu durum, nanoparçacıkların birbirlerine göre farklı kutuplanma potansiyeli sergilemesine neden olur. PMN-PT'nin kendiliğinden potansiyeli, çekme gerilmesi altında olduğunda, birim hücre uzamasına ve kutuplanma potansiyelinin artmasına neden olur (Şekil 6.2'deki P_1 değeri). Nanoparçacıklar basma gerilmesine maruz kaldığında ise birim hücre kısalır ve kutuplanma potansiyeli azalır (Şekil 6.2'deki P_2 değeri). Eğer nanoparçacıklar kayma gerilmesine maruz kalırlarsa birim hücre deforme olur ve dahili elektrik alanın hem yoğunluğu hem de yönü değişir (Şekil 6.2'deki P_3 değeri). Sonuç olarak, ultrasonik dalga titreşiminden dolayı PMN-PT birim hücresinin boyutunda veya morfolojisinde meydana gelen herhangi bir değişiklik, yük birikimine veya yük salımına neden olabilmektedir. PMN-PT'nin içinde bulunduğu sıvının herhangi bir noktasında rastgele bir basınç oluşabileceğinden, nanoparçacıkların dahili elektrik alanı bölgeden bölgeye farklılık göstermektedir.



Şekil 6.2. PMN-PT'nin ultrasonik dalga titreşimi altında oluşturduğu gerilimin, PMN-PT'nin kutuplanma potansiyeli üzerine etkisinin şematik gösterimi

Son yıllarda, PMN-PT'nin fotokatalitik özelliklerini iyileştirmek için bir metal-oksit ile heteroyapı oluşturması sağlanmıştır. Dai ve arkadaşları, TiO_2 'yi PMN-PT ile birleştirerek piezoelektrik bazlı fotokatalizör üretmişlerdir. UV ışığın varlığında yaptıkları fotokataliz deneyleri neticesinde PMN-PT/ TiO_2 katalizörünün, Rh B boyasını %85 oranında bozduğunu bildirmişlerdir (Dai ve ark., 2017a).

Bu bilgiler neticesinde, tez çalışmasının bu bölümünde SnO_2 nanofiberleri ile PMN-PT parçacıklarının birlikte kullanımı hedeflenmiştir. Bu amaçla daha önceden de bahsedildiği gibi, koloidal kaplama yöntemi ile üretilen PMN-PT nanoparçacıklarının ve SnO_2 nanofiberleri ile oluşturdukları heteroyapıların mikroyapısal ve morfolojik özellikleri karakterize edilmiştir. Ek olarak, PMN-PT nanoparçacıklarının ve SnO_2 nanofiberleri ile oluşturdukları heteroyapıların manyetik karıştırma ve ultrasonik dalga titreşimi altında foto-/piezo-katalitik aktiviteleri sistematik olarak incelenmiştir.

6.2. Deneysel Çalışmalar

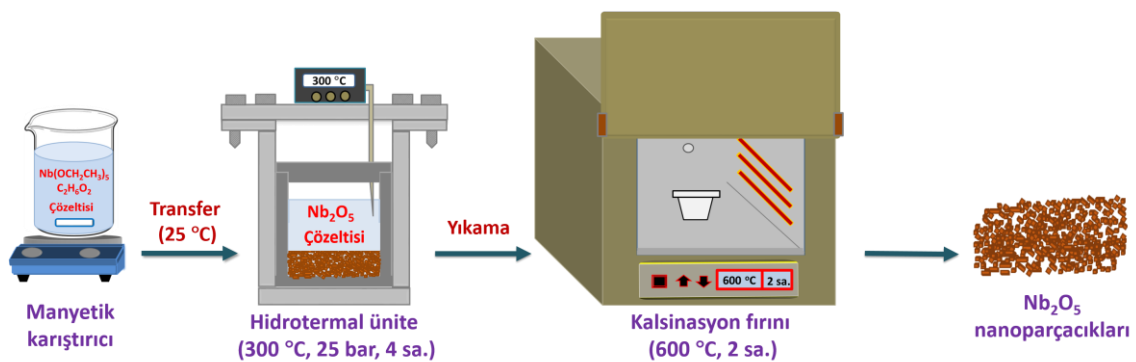
6.2.1. PMN-PT nanoparçacıklarının sentezi

PMN-PT nanoparçacıkları 3 aşamada üretilmiştir. İlk olarak niyobyum oksit (Nb_2O_5) nanoparçacıklarının üretimi hidrotermal yöntemle gerçekleştirilmiştir. Nb_2O_5 nanoparçacıklarının eldesinde kullanılan tüm başlangıç bileşenleri/kimyasalları ve kullanım amaçları Çizelge 6.1’de verilmektedir. Ticari olarak temin edilen kimyasallar ilave bir temizleme veya saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır.

Çizelge 6.1. Nb_2O_5 nanoparçacıklarının eldesinde kullanılan başlangıç bileşenleri/kimyasalları ve kullanım amaçları

Kimyasal Adı	Kimyasal Formülü	Amacı
Niyobyum (V) etoksit	$(Nb(OC_2CH_3)_5$ (%99,5, Sigma Aldrich)	Nb-kaynağı
Etilen glikol (EG)	$(C_2H_6O_2)$ (%99,8, Sigma Aldrich)	Çözücü
Metanol (MetOH)	CH_3OH (%99,5, Sigma Aldrich)	Temizlik

Nb_2O_5 nanoparçacıklarının üretiminde ilk olarak Nb kaynağı (1 mmol), bir şişe içerisinde bulunan 3,31 mL EG çözücüsü içerisinde, oda sıcaklığında süspanse edilmiştir. Elde edilen süspansiyon, PLA (Polilaktik asit) teflon içerisinde aktarıldıktan sonra teflon, hidrotermal üniteye yerleştirilmiştir.



Şekil 6.3. Nb_2O_5 nanoparçacık sentezinin şematik gösterimi

Hidrotermal ünitenin kapağı sıkıca kapatıldıktan sonra ünite 300 °C’ye kadar ısıtılmış ve bu koşullar altında 4 saat bekletilmiştir. Daha sonra hidrotermal ünite oda sıcaklığına soğutulmuştur. Oda sıcaklığına kadar soğutulmuş olan çökelti, sistemden

alındıktan sonra 4 kez metanol ile temizlenmiştir. Ardından fırında 55 °C’de 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Kurutulmuş numuneye 600 °C’de 2 saat boyunca tavlama işlemi uygulanmıştır. Ortamdaki EG’nin uzaklaştırılması neticesinde kahverengi renge sahip Nb₂O₅ nanoparçacıkları elde edilmiştir. Nb₂O₅ nanoparçacıklarının üretim basamakları şematik olarak Şekil 6.3’te verilmektedir.

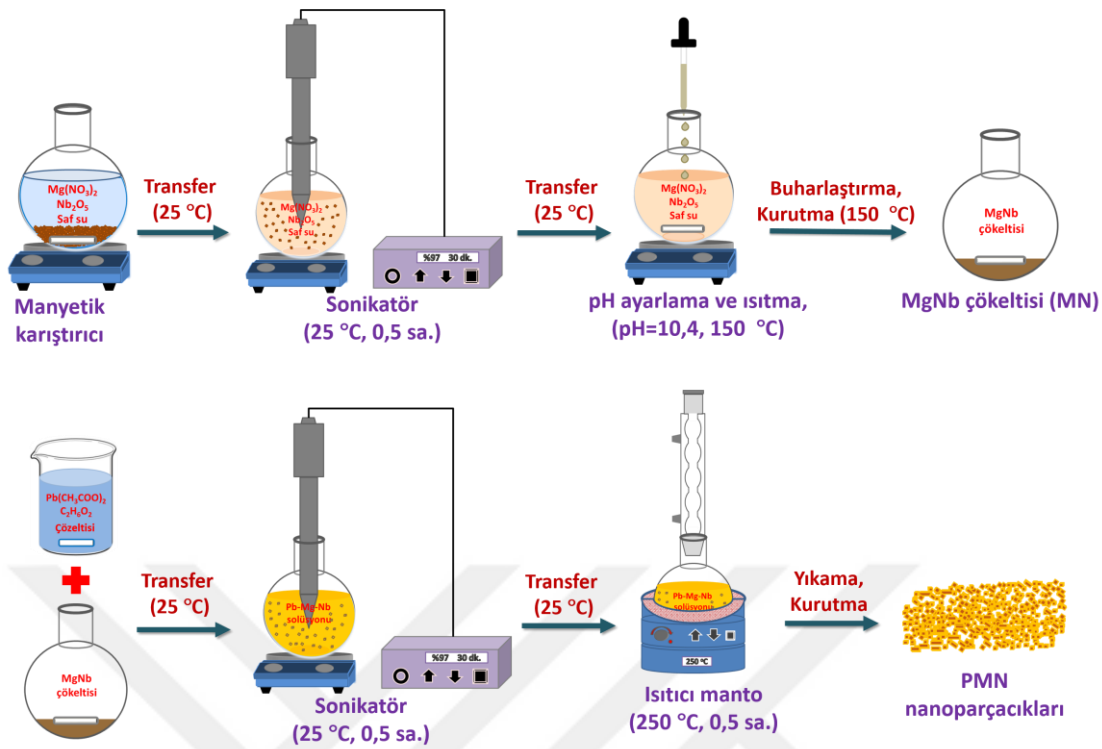
İkinci aşamada PMN tozları üretilmiştir. PMN eldesinde, Nb₂O₅ nanoparçacıklarıyla birlikte kullanılan diğer tüm başlangıç bileşenleri/kimyasalları ve kullanım amaçları Çizelge 6.2’de verilmektedir.

Çizelge 6.2. PMN toz eldesinde kullanılan başlangıç bileşenleri/kimyasalları ve amaçları

Kimyasal Adı	Kimyasal Formülü	Amacı
Kurşun (II) asetat trihidrat	(Pb(CH ₃ CO ₂) ₂) ₂ ·3H ₂ O (%99, Sigma Aldrich)	Pb-kaynağı
Magnezyum nitrat heksahidrat	(Mg(NO ₃) ₂) ₂ ·6H ₂ O (%99, Sigma Aldrich)	Mg-kaynağı
Ultra saf su	H ₂ O (Direnç>18,2 MΩ.cm)	Çözücü
Etilen glikol (EG)	(C ₂ H ₆ O ₂) (%99,8, Sigma Aldrich)	Çözücü
Amonyum hidroksit	NH ₄ OH (%30-32, Sigma Aldrich)	pH ayarı

PMN tozlarının üretim basamakları şematik olarak Şekil 6.4’te verilmektedir. Sentez sürecinde, ilk olarak 0,8 mmol Mg kaynağı, içerisinde 4 mL saf su bulunan şişeye konularak çözülmüştür. Daha sonra bu çözelti içerisinde, ilk aşamada üretilen Nb₂O₅ nanoparçacıkları ilave edilmiş ve karışım 30 dk boyunca ultrasonikatörde tutulmuştur (Bandelin, Ultrasonik Homojenizatör HD 3100).

Süspanse edilmiş ve pH değeri 5,4 olarak ölçülen çözeltinin pH’ı, Nb₂O₅ nanoparçacıklarının yüzeyinde magnezyum hidroksitleri çöktürebilmek için 10,5’e yükseltilmiştir. pH değerini ayarlamak için amonyum hidroksit çözeltisi kullanılmıştır. Ardından çözelti, manyetik karıştırıcı ısıtıcı vasıtasıyla 150 °C’de kurutulmuştur. Aynı zamanda, 1,88 mmol Pb kaynağı içerisinde 6,60 mL etilen glikol bulunan şişe içerisinde şeffaf olana kadar karıştırılmıştır. Şeffaf çözelti, diğer şişedeki toz üzerine yavaş yavaş ilave edilerek bir bulamaç form elde edilmiştir. Bu bulamaç manyetik karıştırıcıda 1 saat karıştırıldıktan sonra ultrasonikatörde 30 dk ultrasonik işleme tabi tutulmuştur. Ultrasonikatörde tutulan çözelti manyetik karıştırıcı ısıtıcı yardımıyla önce 150 °C’de 30 dk kurutuldu ve ardından organik yanma işlemi için sıcaklık 250 °C’ye yükseltilmiştir.



Şekil 6.4. PMN toz sentezinin şematik gösterimi

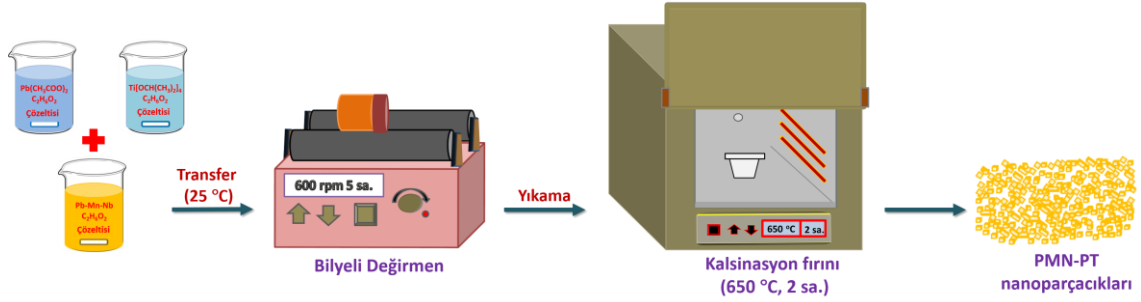
Üçüncü ve son aşamada ise, PMN-PT nanoparçacıkları üretilmiştir. PMN-PT nanoparçacıklarının eldesinde PMN tozlarıyla birlikte kullanılan diğer tüm başlangıç bileşenleri/kimyasalları ve kullanım amaçları Çizelge 6.3'te verilmektedir.

Çizelge 6.3. PMN-PT nanoparçacıklarının eldesinde kullanılan başlangıç bileşenleri/kimyasalları ve amaçları

Kimyasal Adı	Kimyasal Formülü	Amaç
Kurşun (II) asetat trihidrat	$(Pb(CH_3CO_2)_2 \cdot 3H_2O)$ (%99, Sigma Aldrich)	Pb-kaynağı
Titanyum (IV) izopropoksit	$(Ti(OCH(CH_3)_2)_4)$ (%97, Sigma Aldrich)	Ti-kaynağı
Etilen glikol (EG)	$(C_2H_6O_2)$ (%99,8, Sigma Aldrich)	Çözücü

PMN-PT (kurşun magnezyum niobat-kurşun titanat) sentezinde, ilk olarak içerisinde 1,794 mL ve 2,482 mL etilen glikol bulunan farklı beherlerde sırasıyla Pb (0,724 mmol) ve Ti (1,023 mmol) kaynakları konularak çözülmüştür. Elde edilen çözeltiler ile PMN tozları büyük bir şişe içerisinde birleştirildikten sonra şişenin kapağı sıkıca kapatılmış ve dayanıklı bir kabın içerisine sabitlenerek yerleştirilmiştir. Dayanıklı kap bilyeli değirmene koyularak 5 saat boyunca öğütme işlemi yapılmıştır (600 rpm). Daha sonra elde edilen bulamaç, 1 saat boyunca $160\text{ }^\circ\text{C}$ 'de manyetik karıştırıcılı ısıtıcı

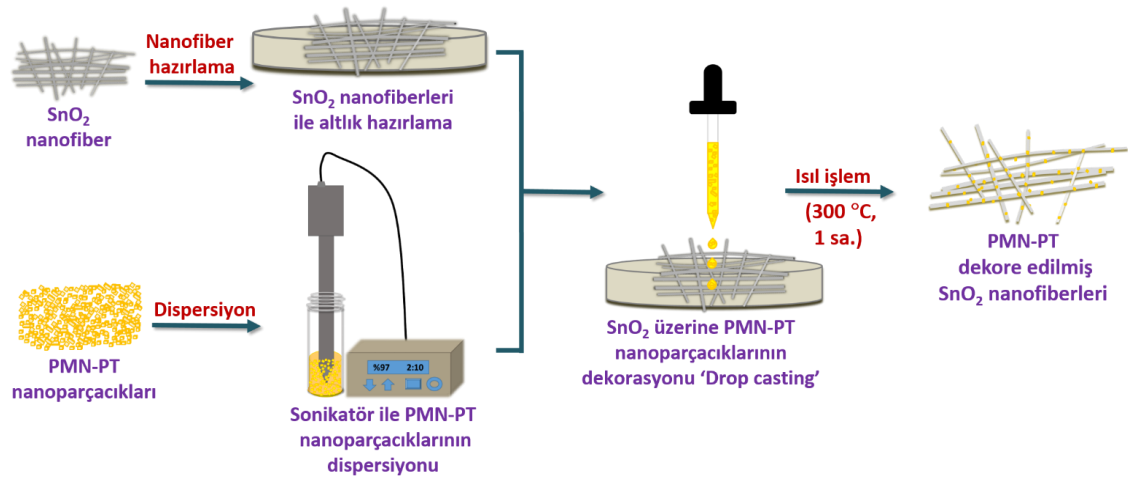
vasıtasıyla kurutulmuştur. Son olarak kurutulmuş tozlar, 5 °C/dk ile 650 °C'ye çıkartılarak, bu sıcaklıkta 2 saat boyunca ısıl işleme tabi tutulmuştur. PMN-PT nanoparçacıklarının üretim basamakları şematik olarak Şekil 6.5'te verilmektedir.



Şekil 6.5. PMN-PT nanoparçacık sentezinin şematik gösterimi

6.2.2. PMN-PT dekoreli SnO₂ nanofiberlerinin hazırlanması

Piezoelektrik malzemelerin elektrik alana etkisi, fotokatalizör uygulamalarında yük taşıyıcıların ayrılmasını önemli ölçüde hızlandırabilir. Bu sayede, yüksek performanslı fotokatalizörlerin oluşması sağlanabilir. Böyle bir heteroyapılı fotokatalizörün hazırlanması amacıyla; piezoelektrik PMN-PT nanoparçacıkları ve SnO₂ nanofiberleri kullanılmıştır. PMN-PT/SnO₂ heteroyapılarının üretim basamakları şematik olarak Şekil 6.6'da verilmektedir.



Şekil 6.6. PMN-PT'nin SnO₂ nanofiberlerine dekore edilmesinin şematik gösterimi

PMN-PT/SnO₂ heteroyapıları, ısıl işlem görmüş SnO₂ nanofiberleri üzerine disperse edilmiş PMN-PT nanoparçacıkları damlatılarak hazırlanmıştır. Bu amaçla, ağırlıkça farklı yüzdelerdeki (ağ.%0,50, 1,00, 1,50, 1,75, 2,00, 2,50 ve 3,00) PMN-PT, 2 mL etanol içerisinde 1 saat boyunca ultrasonikatörde tutulmuştur. Elde edilen dispersiyon, 50 mg tavllanmış SnO₂ nanofiberlerinin üzerine 40 µL hacime sahip damlacıklar halinde damlatılmıştır. Numunelerin hazırlanması sırasında, SnO₂ nanofiberinin miktarı ve sıvı fazın hacmi sabit tutulmuştur. Sonuç olarak, farklı miktarda PMN-PT nanoparçacığına sahip bir dizi PMN-PT/SnO₂ fotokatalizörü elde edilmiş olup bu fotokatalizörler oda sıcaklığında 2 saat kurutulmuştur. Ardından PMN-PT/SnO₂ heteroyapısındaki nanoparçacıklar ve nanofiberler arasında bağlanmanın artırılabilmesine yönelik olarak numuneler 3 °C/dk ısıtma hızı ile hava atmosferinde 300 °C'ye çıkartılarak 1 saat boyunca tavlama işlemine tabi tutulmuştur.

6.2.3. Karakterizasyon

Kolloidal kaplama yöntemiyle üretilmiş PMN-PT nanoparçacıklarının ve SnO₂ nanofiberleri ile oluşturdukları heteroyapıların yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özellikleri; X-ışınları kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), X-ışını Fotoelektron Spektrometresi (XPS), UV-Vis spektrofotometresi ve Potansiyostat/Galvanostat elektrokimyasal sistemi kullanılarak incelenmiştir. PMN-PT nanoparçacıklarının ve PMN-PT/SnO₂ heteroyapıların XRD analizleri Cu-K α ($\lambda=0,154$ nm) ışınması ile Bragg-Brentano modunda, $2\theta=20^{\circ}-80^{\circ}$ aralığında, $2^{\circ}/dk$ tarama hızı kullanılarak yapılmıştır. Üretilen malzemelerin kristalit boyutları XRD desenindeki uygun pik/pikler üzerinden Debye Scherrer eşitliği (Eşitlik 3.8) kullanılarak hesaplanmıştır. Nanoparçacıkların ve heteroyapıların mikroyapıları FE-SEM ile incelenmiş olup, FE-SEM öncesi numunelerin yüzeyi saçtırmalı buhar biriktirme yöntemi kullanılarak Au ile kaplanmıştır. PMN-PT nanoparçacıklarının ve SnO₂ nanofiberleri ile oluşturdukları heteroyapıların kristal yapıları ve morfolojileri TEM kullanılarak incelenmiştir. Nanoparçacıklarda ve heteroyapılarda bulunan kimyasal bağların araştırılması ve ortamdaki polimerlerin uzaklaştırıp uzaklaştırılmadığının belirlenmesi için FT-IR spektroskopisi kullanılmıştır. Ölçümler, $4000-400$ cm⁻¹ frekans aralığında 2 cm⁻¹ tarama basamağı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerin boyut ve dağılımları FE-SEM ve TEM ile elde edilen görüntüler üzerinden, ImageJ yazılımı

kullanılarak en az 50 nanoparçacık/nanofiber çapı/boyutu ölçülerek belirlenmiştir. PMN-PT ve PMN-PT/SnO₂ heteroyapısına ait tüm iyonik türlerin durumları XPS kullanılarak incelenmiştir. Nanoparçacıklarının ve heteroyapıların optik özellikleri, 250-800 nm dalga boyu aralığında UV-Vis spektrofotometre kullanılarak incelenmiştir.

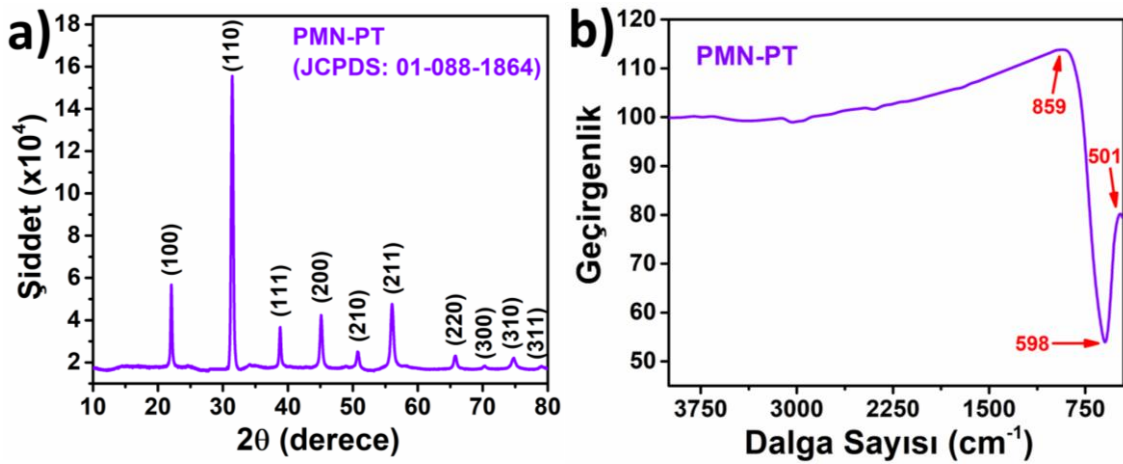
6.2.4. Fotokataliz çalışmaları

SnO₂ nanofiberlerinin ve PMN-PT nanoparçacıkları ile oluşturdukları heteroyapıların fotokatalitik özellikleri, MM boyası kullanılarak incelenmiştir. Fotokataliz deneylerinde sadece kullanılan fotokatalizörler farklılık göstermekte olup bunun dışındaki tüm parametreler (20 ppm MM, 50 mg fotokatalizör vb.) ve teçhizat (250 W metal halojenür lamba, cam reaktör vb.) Bölüm 4.2.4'teki ile birebir aynıdır.

Ayrıca, sadece tezin bu bölümüne özgü olarak, fotokataliz uygulamasına ek piezokataliz uygulaması da gerçekleştirilmiştir. Uygulama olarak fotokataliz ile karşılaştırıldığında, piezokataliz uygulamasında manyetik karıştırıcı yerine USC 300 TH VWR marka ultrasonik banyo kullanılmıştır (45 kHz, 200 W). Bunun haricinde, tüm parametre ve teçhizatlar, fotokataliz uygulamasında kullanılanlar ile aynıdır.

6.3. Araştırma Bulguları ve Tartışma

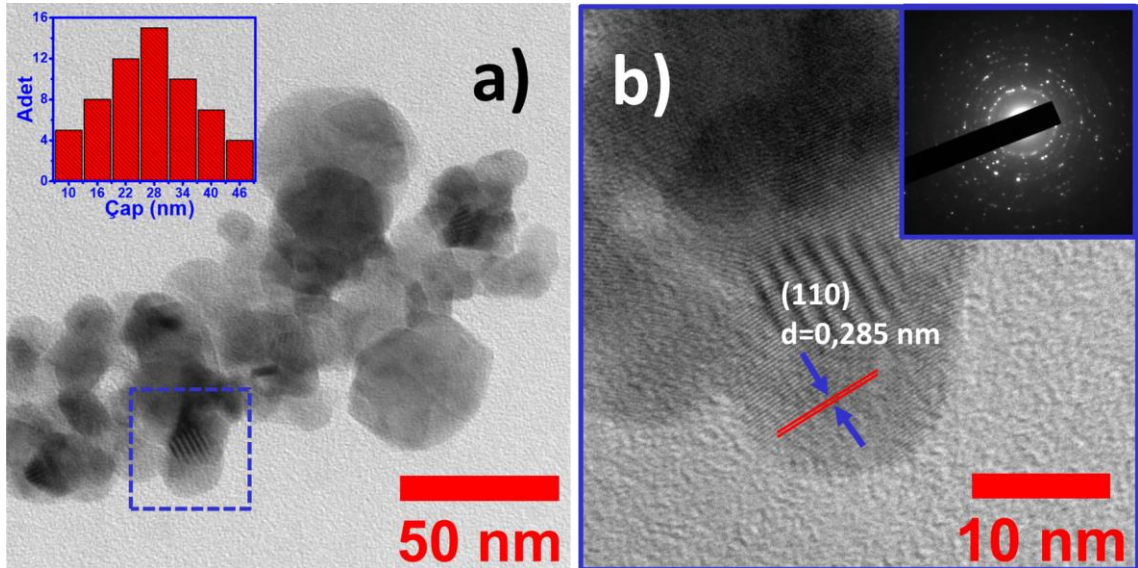
6.3.1. PMN-PT nanoparçacıklarının karakterizasyonu



Şekil 6.7. PMN-PT nanoparçacıklarının (a) XRD deseni ve (b) FT-IR spektrumu

Sentezlenen PMN-PT nanoparçacıklarının kristal yapısı ve faz tanımı XRD analizi ile incelenmiş ve sonuçlar Şekil 6.7(a)'da verilmiştir. Şekilde $22,05^\circ$, $31,37^\circ$, $38,81^\circ$, $45,20^\circ$, $50,74^\circ$, $56,04^\circ$, $65,9^\circ$, $70,33^\circ$, $75,02^\circ$ ve $79,04^\circ$ 'deki 2θ pikleri sırasıyla (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220), (300), (310) ve (311) karakteristik kristal düzlemlerine ait olup, tüm pikler PMN-PT'nin perovskit kübik kristal yapısına (JCPDS:01-088-1864) karşılık gelmektedir. Ayrıca XRD deseninde, PMN-PT'ye ait piklerin dışında piroklor fazına ait herhangi bir pik gözlemlenmemiştir. Ek olarak, (110) düzlemine ait pik üzerinden Scherrer denklemi kullanılarak yapılan hesaplamada PMN-PT'nin kristalit boyutu 27 nm olarak belirlenmiştir.

Şekil 6.7(b)'de 650°C 'de 2 saat tavllanmış PMN-PT nanoparçacıklarının FT-IR spektrumu verilmiştir. $859\text{-}501\text{ cm}^{-1}$ spektrum aralığında, 598 cm^{-1} frekansında maksimum soğurum gösteren güçlü bir pik gözlemlenmiş olup bu pik, spektrumdaki B-O (B=Mg, Nb ve Ti) bağının titreşimi ile ilişkilendirilmektedir. Ek olarak, 3500 cm^{-1} civarında hidroksil grubuna ait herhangi bir gerilme piki bulunmaması, PMN-PT'de istenmeyen piroklor fazının bulunmadığını doğrular niteliktedir (Bairavarasu ve ark., 2007). Sonuç olarak, spektrumda beklenen piklerin dışında herhangi bir pik bulunmaması, ısıtım işlem sonrası etilen glikol dahil tüm çözücülerin uzaklaştırıldığını ve PMN-PT nanoparçacıklarının başarılı bir şekilde elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 6.8. PMN-PT nanoparçacıklarının (a) TEM görüntüsü (parçacık boyutu dağılım histogramı iç resim olarak verilmiştir) ve (b) HR-TEM görüntüsü (SAED deseni iç resim olarak verilmiştir)

PMN-PT'ye ait TEM ve HR-TEM görüntüleri Şekil 6.8'de verilmiştir. Şekil 6.8(a)'daki TEM görüntüsü, sentezlenen PMN-PT parçacıklarının küçük boyutlara sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Şekil 6.8(a)'da iç resim olarak PMN-PT'ye ait boyut dağılım histogramı verilmiş olup, nanoparçacıkların ortalama boyutu $28,00 \pm 5$ nm olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, PMN-PT nanoparçacığına ait XRD deseni üzerinden Scherrer denklemi ile hesaplanan 27 nm'lik kristalit boyutu ile uyumluluk göstermektedir.

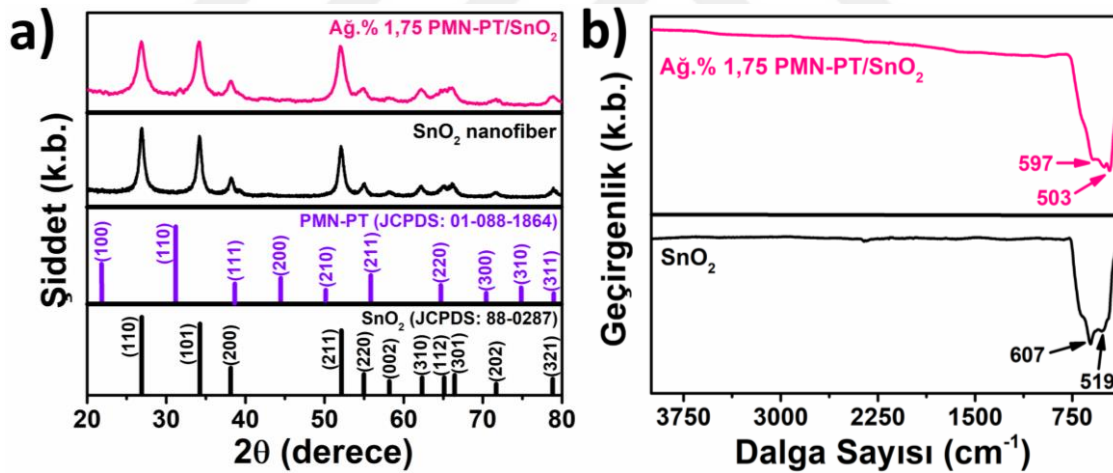
Şekil 6.8(b)'de, Şekil 6.8(a)'da verilen genel TEM görüntüsünün mavi kesikli dikdörtgen ile vurgulanan bölgesinin yüksek çözünürlüklü TEM görüntüsü verilmiştir. Şekil üzerinden yapılan ölçümler neticesinde komşu iki düzlem arasındaki mesafe 0,285 nm olarak ölçülmüş olup bu değer PMN-PT'nin (110) düzlemleri arası mesafe değerine karşılık gelmektedir. Şekil 6.8(b)'de iç resim olarak verilen SAED deseni, nanoparçacıkların polikristal yapıya sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

6.3.2. PMN-PT/SnO₂ heteroyapılarının karakterizasyonu

Tez çalışmasının bu bölümünde, SnO₂ nanofiberlerinin fotokatalitik özelliklerini geliştirmek için SnO₂ nanofiberleri üzerine farklı oranlarda PMN-PT nanoparçacıkları dekore edilmiş ve en iyi fotokatalitik aktivite sergileyen heteroyapının yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla ilk olarak, ağırlıkça %0,50, 1,00, 1,50, 1,75, 2,00, 2,50 ve 3,00 PMN-PT içeren PMN-PT/SnO₂ heteroyapıları hazırlanıp, bu heteroyapıların fotokatalitik aktiviteleri test edilmiştir. En yüksek fotokatalitik aktivite ağırlıkça %1,75 PMN-PT/SnO₂ heteroyapısı tarafından sergilenmiştir. Bu aşamadan sonraki karakterizasyon işlemlerine söz konusu kompozisyona sahip heteroyapı üzerinden devam edilmiştir. Ayrıca, PMN-PT miktarının, SnO₂ nanofiberleri üzerine etkisi ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Şekil 6.9(a) ve (b)'de sırasıyla SnO₂ nanofiberlerin ve ağırlıkça %1,75 PMN-PT dekore edilmiş SnO₂ nanofiberlerin XRD desenleri ve FT-IR spektrumları verilmiştir. Şekil 6.9(a)'da verilen alt XRD deseni, elektro-eğirme yöntemi ile üretilen ve ısıtma işlemi görmüş SnO₂ nanofiberine aittir. Tüm pikler SnO₂'nin tetragonal kristal yapısına (JCPDS:88-0287) karşılık gelmektedir. Üst XRD deseni ise, ağırlıkça %1,75 PMN-PT/SnO₂ numunesine aittir. Bu desen, SnO₂ ile karşılaştırıldığında farklılık sergilemekte olup, bu desende SnO₂ piklerine ek olarak PMN-PT'nin (110) düzlemine ait pikin de olduğu

görülmektedir. Farkın daha iyi anlaşılabilmesi ve gerekli karşılaştırmanın yapılabilmesi için, ilgili JCPDS kartlarına ait teorik pik pozisyonları şeklin alt kısmında verilmiştir.

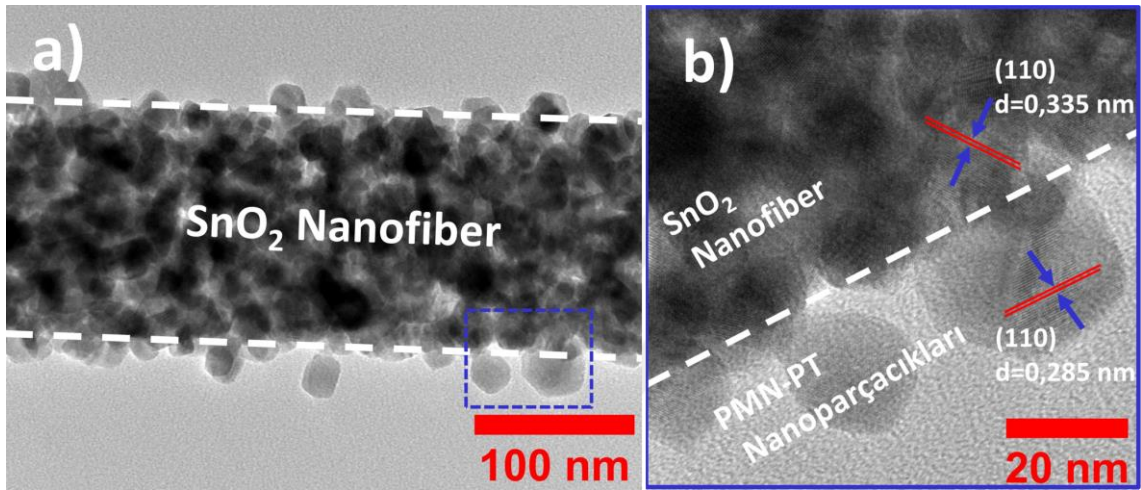
SnO₂ nanofiberlerinin ve ağırlıkça %1,75 PMN-PT/SnO₂ heteroyapılarının FT-IR spektrumları Şekil 6.9(b)'de verilmiştir. Alt spektrum, tavllanmış SnO₂ nanofiberlerine aittir. Bu spektrum 607 ve 519 cm⁻¹'de iki titreşim bandına sahip olup, 607 cm⁻¹'deki titreşim bandı, bitişik yüzey oksit gruplarının oluşturduğu antisimetrik Sn-O-Sn gerilme titreşimine ait iken, 519 cm⁻¹'deki titreşim bandı ise SnO₂ için karakteristik özelliği olan Sn-O gerilme titreşimi pikidir. Şekil 6.9(b)'de üst kısımda, ağırlıkça %1,75 PMN-PT/SnO₂ heteroyapısının FT-IR spektrumu verilmiştir. Bu spektrumda sadece iki titreşim bandı (597 ve 503 cm⁻¹) bulunmakta olup, SnO₂ nanofiberine ait spektrumdaki titreşim bantlarına göre bu piklerin daha düşük frekanslara kayması, SnO₂ nanofiberlerinde PMN-PT nanoparçacıklarının varlığı (heteroyapı oluşumu) ile ilişkilendirilebilir (Dursun ve ark., 2018). Ayrıca, SnO₂ nanofiberlerinde olduğu gibi, spektrumda başka bir titreşim pikinin olmaması, istenmeyen organik türlerin yapıdan başarılı bir şekilde uzaklaştırıldığını göstermektedir.



Şekil 6.9. SnO₂ ve ağırlıkça %1,75 PMN-PT dekore edilmiş SnO₂ nanofiberlerin (a) XRD desenleri ve (b) FT-IR spektrumları

Şekil 6.10(a) ve (b)'de sırasıyla, ağırlıkça %1,75 PMN-PT dekore edilmiş SnO₂ nanofiberlerin, TEM ve HR-TEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 6.10(a)'da verilen TEM görüntüsü incelendiğinde, SnO₂ nanofiberleri üzerine dekore edilmiş PMN-PT nanoparçacıklarının gri kontrasta sahip olduğu, SnO₂ nanofiberlerinin ise PMN-PT'ye nazaran daha yoğun bir kontrasta sahip olduğu görülmektedir. Bu farklılık, şekil üzerinde kesikli çizgilerle gösterilmiştir.

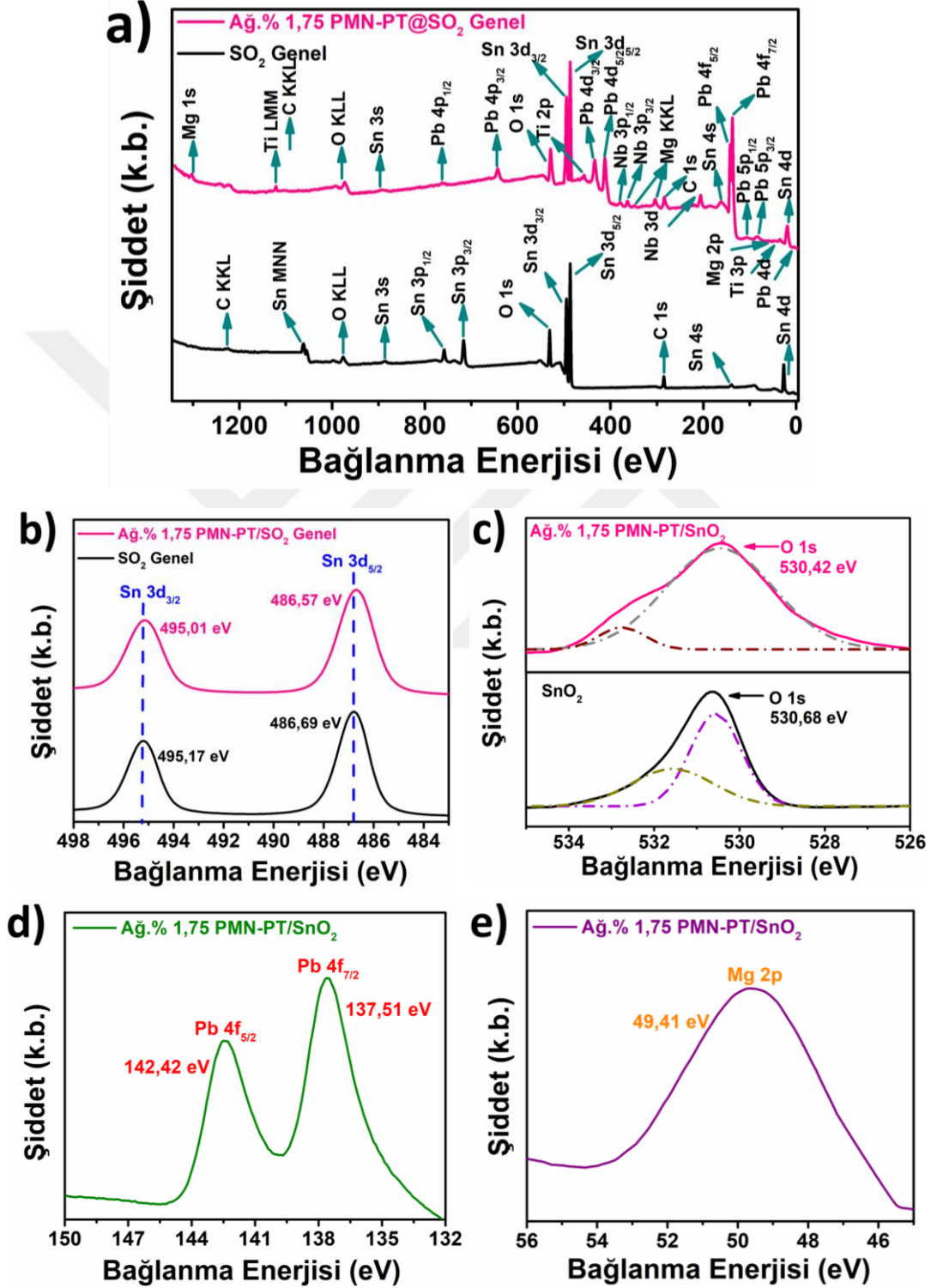
Şekil 6.10(b)'deki HR-TEM görüntüsü, Şekil 6.10(a)'daki genel görüntü üzerinden mavi dikdörtgen ile vurgulanan bölgeden alınarak verilmiştir. Bu görüntü, SnO₂ nanofiberi ile PMN-PT nanoparçacığı arasındaki teması açık bir şekilde ortaya koymaktadır. Şekilde iki farklı değerde latis parametresi görülmektedir. 0,285 nm olarak ölçülen komşu iki düzlem arası mesafe değeri PMN-PT'nin (110), 0,335 nm olarak ölçülen komşu iki düzlem arası mesafe değeri ise SnO₂'nin (110) düzlemleri arasındaki mesafe değerleridir. Elde edilen bu sonuçlar, PMN-PT ile SnO₂ arasındaki heteroyapı oluşumunu kanıtlar niteliktedir.



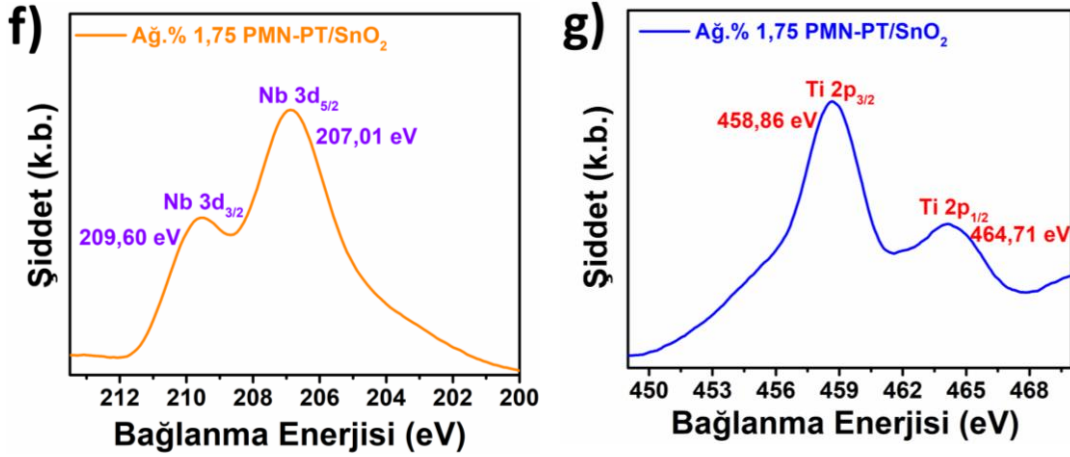
Şekil 6.10. Ağırlıkça %1,75 PMN-PT dekore edilmiş SnO₂ nanofiberlerin (a) TEM ve (b) HR-TEM görüntüleri

Şekil 6.11'de SnO₂ ve ağırlıkça %1,75 PMN-PT dekore edilmiş SnO₂ nanofiberlerin yüzeylerindeki kimyasal bileşenleri ve bağ durumlarını belirlemek için XPS analizleri verilmiştir. Şekil 6.11(a)'da SnO₂ ve ağırlıkça %1,75 PMN-PT dekore edilmiş SnO₂ nanofiberlerinin genel spektrumları verilmiştir. Alt spektrum SnO₂ nanofiberine ait olup, Sn ve O pikleri, SnO₂'nin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. Üst spektrumdaki Sn, O, Pb, Mg, Nb ve Ti pikleri, ağırlıkça %1,75 PMN-PT/SnO₂ heteroyapısının başarılı bir şekilde elde edildiğini göstermektedir. Şekil 6.11(b)'de, SnO₂'nin ve dekore edilmiş numunelerin Sn 3d'lerine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları verilmiştir. Dekore numune için Sn 3d_{5/2} ve Sn 3d_{3/2} piklerinin bağlanma enerjileri, sırasıyla 486,57 eV ve 495,01 eV olarak ölçülmüştür. Diğer yandan, SnO₂ için Sn 3d_{5/2} ve Sn 3d_{3/2} piklerinin bağlanma enerjileri, sırasıyla 486,69 eV ve 495,17 eV olarak ölçülmüştür. Bu sonuç, Sn 3d_{5/2} ve Sn 3d_{3/2}'nin bağlanma enerjilerinde sırasıyla 0,12 ve 0,16 eV'lik negatif bir kaymanın meydana

geldiğini göstermektedir. Bu iki pikteki negatif kaymada, SnO₂'nin yapısındaki Sn⁺⁴ oluşumunun ve oksijen boşluklarının etkili olduğu düşünülmektedir (Ghasemifard ve ark., 2009a; Ghasemifard ve ark., 2009b; Zedan ve ark., 2017).



Şekil 6.11. SnO₂ ve ağırlıkça % 1,75 PMN-PT dekore edilmiş SnO₂ nanofiberlerinin (a) genel, (b) Sn 3d, (c) O 1s, (d) Pb 4f, (e) Mg 2p XPS spektrumları



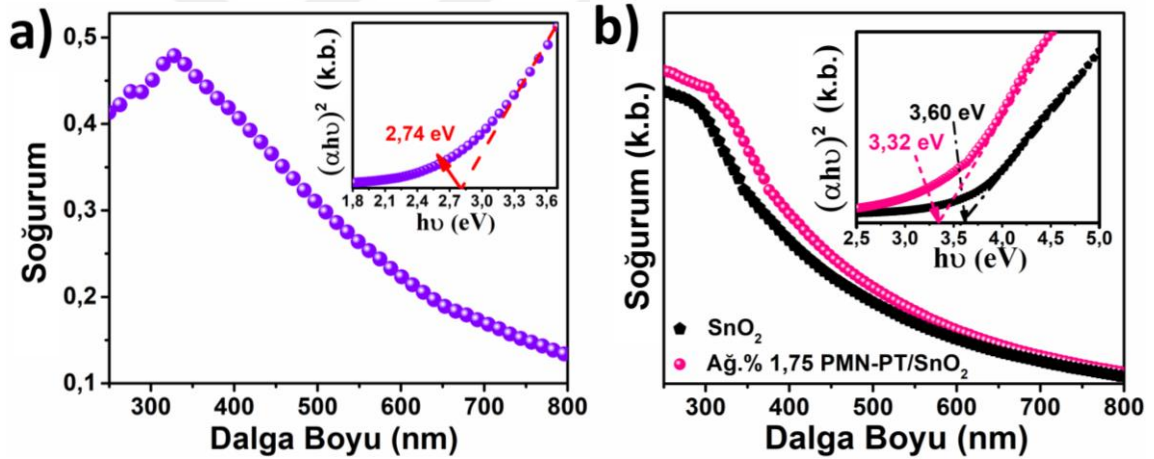
Şekil 6.11(devamı). SnO₂ ve ağırlıkça %1,75 PMN-PT dekore edilmiş SnO₂ nanofiberlerinin (f) Nb 3d ve (g) Ti 2p XPS spektrumları

Şekil 6.11(c)'de, SnO₂'nin ve ağırlıkça %1,75 PMN-PT/SnO₂ heteroyapısının yüksek çözünürlüklü O 1s XPS spektrumu verilmiştir. SnO₂'nin, O 1s spektrumu 530,55 eV ve 531,49 eV olarak iki farklı pik bileşenine ayrılmıştır. 531,49 eV'deki bağlanma piki, oksijen eksikliği olan bölgelerle ilişkilidir. 530,55 eV'deki bağlanma piki, latisine boşlukları ile ilişkilendirilebilir (Marikutsa ve ark., 2010; Zhang ve ark., 2016). Ayrıca bu pik bazı durumlarda yüzey üzerindeki oksijen bileşenleri gibi adsorbe edilmiş türlerle de ilişkilendirilmiştir (Karthik ve ark., 2016). Benzer şekilde, dekore edilmiş numunenin O 1s spektrumu da iki bileşene ayrılabilir. 530,61 eV'deki bağlanma enerjisi, SnO₂ ve PMN-PT'deki latis oksijenleri ile ilişkilidir. 531,57 eV'deki bağlanma enerjisi, yukarıda tartışıldığı gibi oksijen eksikliğiyle ilişkilendirilebilir (García-Tecedor ve ark., 2016; Zhang ve ark., 2016).

Şekil 6.11(d)'de ağırlıkça %1,75 PMN-PT/SnO₂ heteroyapısına ait Pb 4f'nin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu verilmiştir. Dekore numune için Pb 4f_{5/2} ve Pb 4f_{7/2} piklerinin bağlanma enerjileri, sırasıyla 142,42 ve 137,51 eV olarak ölçülmüştür. Şekil 6.11(e), dekore edilmiş numunenin yüksek çözünürlüklü Mg 2p spektrumuna ait olup spektrum üzerinde 137,51 eV'deki pik, dekore numunede Mg varlığının bir göstergesidir. Şekil 6.11(f)'de dekore edilmiş SnO₂ numunesinin yüksek çözünürlüklü Nb 3d spektrumunu verilmiştir. Dekore numune için Nb 3d_{3/2} ve Nb 3d_{5/2} piklerinin bağlanma enerjileri, sırasıyla 209,60 ve 207,01 eV olarak ölçülmüştür. Son olarak Şekil 6.11(g)'de, ağırlıkça %1,75 PMN-PT dekore edilmiş SnO₂ numunesinin yüksek çözünürlüklü Ti 2p spektrumu verilmiştir. Dekore numune için Ti 2p_{3/2} ve Ti 2p_{5/2} piklerinin bağlanma enerjileri, sırasıyla 458,86 ve 464,71 eV olarak ölçülmüştür. Bu

sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda, PMN-PT nanoparçacıklarının SnO₂ nanofiberleri ile heteroyapı oluşturdıkları açıktır.

Yarı iletken ve kompozit malzemelerin fotokatalitik aktiviteleri; soğurum miktarı, dalga boyu, soğurum pik konumu gibi özelliklerle bağlantılıdır. Bu ilişkiyi belirlemek amacıyla; PMN-PT nanoparçacıkları, SnO₂ nanofiberleri ve ağırlıkça %1,75 PMN-PT/SnO₂ heteroyapılarının soğurum spektrumları, Şekil 6.12’de verilmiştir. Şekil 6.12(a)’daki, PMN-PT nanoparçacığına ait eğimden de anlaşılacağı üzere PMN-PT’nin hem UV hem de görünür ışık bölgesinde soğurum yaptığı gözlemlenmiştir. PMN-PT nanoparçacıkları için soğurum kıyısı 452 nm olarak belirlenmiştir. PMN-PT nanoparçacıklarına ait bant aralığı değeri Tauc denklemi (Eşitlik 3.10) yardımıyla 2,74 eV olarak hesaplanmış olup, Şekil 6.12(a)’da iç resim olarak verilmiştir. Bu değer literatürde verilen bant aralığı değerleriyle de uyumluluk göstermektedir (Dai ve ark., 2017a).



Şekil 6.12. (a) PMN-PT nanoparçacıklarının ve (b) SnO₂ nanofiberlerin ve ağırlıkça %1,75 PMN-PT ile dekore edilmiş SnO₂ nanofiberlerin UV-Vis spektrumları (Şekil (a) ve (b)’de $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ grafikleri iç resim olarak verilmiştir)

SnO₂ nanofiberlerinin ve ağırlıkça %1,75 PMN-PT/SnO₂ heteroyapılarının soğurum spektrumları, Şekil 6.12(b)’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, hem SnO₂ nanofiberi hem de ağırlıkça %1,75 PMN-PT/SnO₂ heteroyapısı görünür bölgeye yakın UV bölgesinde soğurum kapasitesine sahip olup, SnO₂’ye kıyasla ağırlıkça %1,75 PMN-PT dekore edilen numune için soğurum başlangıç noktasında bir kayma meydana gelmiştir. Soğurum başlangıç noktasının daha yüksek dalga boylarına kayması, dekore edilmiş numunenin daha yüksek dalga boylarında ışığı soğurabileceğinin bir göstergesidir. Bu nedenle daha

fazla fotokatalitik reaksiyon meydana gelebilir. Görünür bölgeye doğru genişletilmiş soğurum aralığının bir sonucu olarak, elektron-boşluk çiftlerinin oluşum oranındaki artış sayesinde numunenin fotokatalitik etkinliği artış gösterebilir (Shifu ve ark., 2008; Zhao ve ark., 2014). Ayrıca dekore edilmiş numunelerin soğurum kapasitesinde de bir artış meydana gelmektedir. Eşitlik 3.10'dan yararlanılarak, SnO₂ ve ağırlıkça %1,75 PMN-PT/SnO₂ heteroyapısına ait bant aralığı enerjisi sırasıyla 3,60 ve 3,32 eV olarak hesaplanmış olup, Şekil 6.12(b)'de iç resim olarak verilmiştir. Bu sonuçla, PMN-PT-SnO₂ heteroyapısının, SnO₂ nanofiberine kıyasla daha iyi fotokatalitik aktivite sergilemesi beklenebilir.

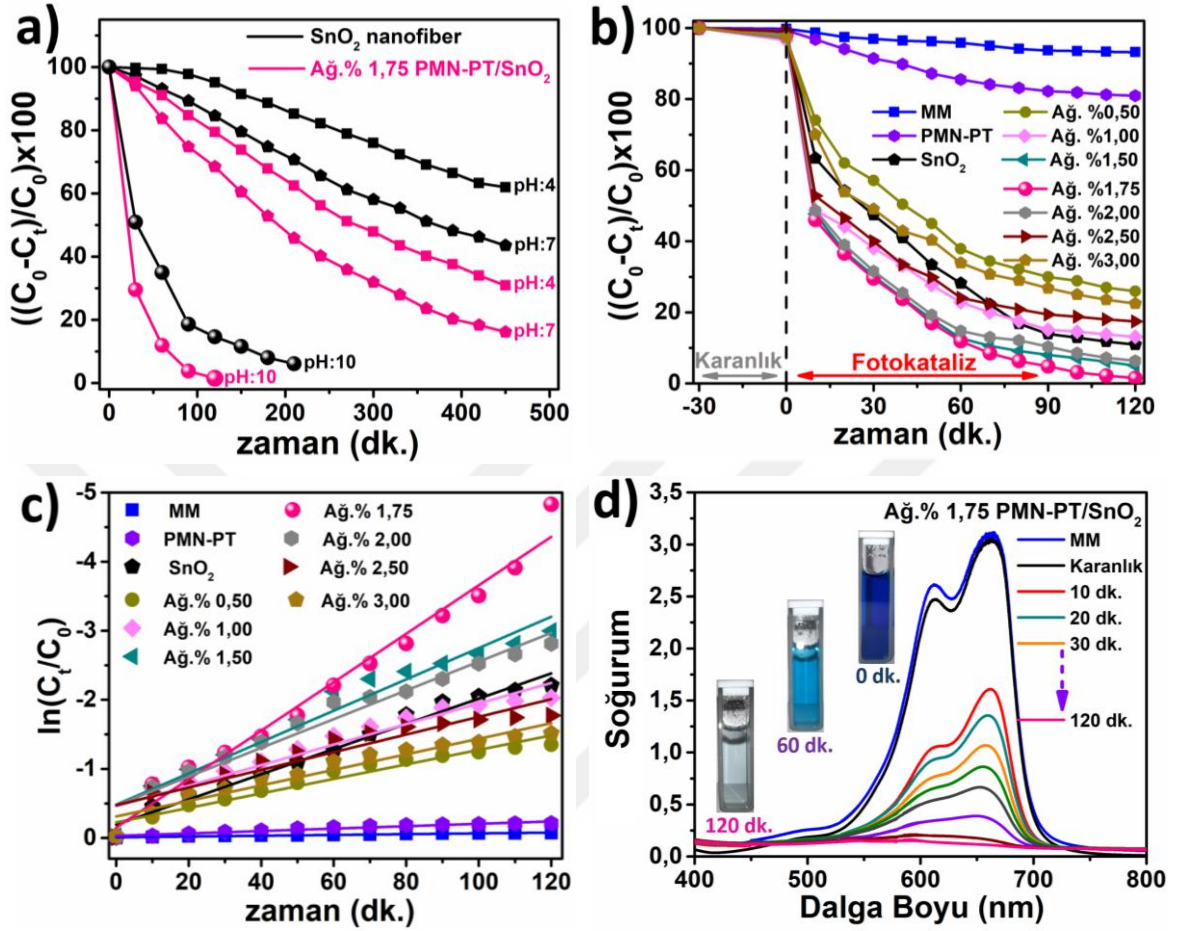
6.3.3. Foto-/piezo-katalitik özellikler

SnO₂ nanofiberlerinin ve ağırlıkça %1,75 PMN-PT/SnO₂ numunelerinin foto-/piezo-katalitik özelliklerini incelemek için manyetik karıştırma ve ultrasonik dalga titreşimi altında MM'nin bozunma testleri yapılmıştır.

6.3.3.1. Katalizörlerin fotokatalitik özelliklerinin manyetik karıştırma altında incelenmesi

Önceki kısımlara benzer şekilde burada da öncelikli olarak bozunma üzerine pH'ın etkisi incelenmiştir. Manyetik karıştırma altında üç farklı pH ortamında (pH=4,0, 7,0 ve 10,0) SnO₂ nanofiberlerinin ve ağırlıkça %1,75 PMN-PT dekore edilmiş SnO₂ fotokatalizörlerinin sergiledikleri fotokatalitik aktiviteler Şekil 6.13(a)'da verilmiştir. SnO₂ ve ağırlıkça %1,75 PMN-PT dekore edilmiş SnO₂'nin katalizör olarak kullanıldığı fotokataliz çalışmalarında, fotokatalitik aktivitelerin ortamın pH'ındaki artışla doğru orantılı olarak arttığı gözlemlenmiştir. SnO₂ nanofiberleri için pH=4 ve pH=7 için 450 dk sonunda bozunma değeri sırasıyla %38,2 ve %52,7 olarak ölçülmüştür. Maksimum bozunma ise pH=10'da sağlanmış ve 210 dk'da %94,3'lük bozunma sağlanmıştır. Ağırlıkça %1,75 PMN-PT dekore edilmiş SnO₂ fotokatalizörü için de çok benzer bir eğilim söz konusudur. pH=4 ve pH=7 için 450 dk'lık fotokataliz sonrasında sırasıyla %68,1 ve %83,1'e ulaşmıştır. pH=10'da ise, bu heteroyapılı katalizör etkileyici bir bozunma verimi ve kinetiği göstermiş olup ilk 120 dk içerisinde hemen hemen tüm MM bozunmuştur. Bu değerler neticesinde, fotokatalitik aktivitenin ortamın pH'ındaki artışla orantılı olarak arttığı gözlemlenmiştir. pH değişimi ile verimliliğin artması, muhtemelen

yüzeyde bulunan yüklerin modifikasyonu ve yüzey adsorpsiyonunun artmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.13. Manyetik karıştırma altında (a) SnO₂ ve ağırlıkça %1,75 PMN-PT dekore edilmiş SnO₂ nanofiberleri kullanılarak MM'nin fotokatalitik bozunması üzerine pH'ın etkisi (b) farklı miktarlarda PMN-PT dekore edilmiş heteroyapıların MM çözeltisinin bozunması üzerine etkisi, (c) birinci dereceden kinetik verilere ait ln grafiği ve (d) ağırlıkça %1,75 PMN-PT/SnO₂ heteroyapısı ile muamele edilmiş MM çözeltisinin gerçek zamanlı UV-Vis soğurum spektrumları

SnO₂ nanofiberlerinin, PMN-PT nanoparçacıklarının ve ağırlıkça farklı oranlarda PMN-PT dekore edilmiş (ağ.%0,50-3,00) heteroyapıların varlığında, MM'nin başlangıç konsantrasyonundaki %bozunma değeri sistematik olarak test edilmiş ve Şekil 6.13(b)'de verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere, MM konsantrasyonu karanlıkta (ilk 30 dk) belirgin bir değişikliğe uğramamaktadır. Bu durum, fotokatalizörün boya adsorpsiyonunun ihmal edilebilecek kadar az olduğu anlamına gelmektedir. PMN-PT nanoparçacıkları ve SnO₂ nanofiberlerinin 120 dk içerisinde MM'nin sırasıyla %21 ve %87'lik kısmını uzaklaştırdığı ölçülmüştür. Heteroyapılı fotokatalizörler ele alındığında ise fotokatalitik aktivite değerleri, PMN-PT nanoparçacıklarının miktarına bağlı olarak değişiklik göstermiştir. PMN-PT miktarı arttıkça, PMN-PT/SnO₂ heteroyapılı

fotokatalizörlerin fotokatalitik aktivitelerinde bir artış gözlemlenmiştir. Ağırlıkça %0,50, 1,00, 1,50 ve 1,75 PMN-PT ile dekore edilmiş SnO₂ fotokatalizörlerinin aktiviteleri sırasıyla %74,2, 86,3, 95,8 ve 97 olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte, daha fazla PMN-PT nanoparçacığı dekore edildiğinde fotokatalitik aktivitede hafif bir azalma söz konusu olup ağırlıkça %2,00, 2,50 ve 3,00 PMN-PT için bozunma miktarları sırasıyla %93,3, 82,4 ve 77,1 olarak kaydedilmiştir. CuO-SnO₂ ve CuCrO₂-SnO₂ heteroyapılarında olduğu gibi, dekore edilmiş PMN-PT'nin miktarı arttıkça, PMN-PT nanoparçacıkları SnO₂ nanofiberlerinin yüzeyinde toplanarak aglomerasyona neden olabilir. Bu durumda, SnO₂ nanofiberlerinin foton soğurumunu düşürebilir ve fotokatalitik aktivitede az da olsa düşüşe neden olabilir.

Heteroyapılı fotokatalizörler arasında, ağırlıkça %1,75 PMN-PT içeren numune 120 dk içerisinde %97'lik bozunma ile en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahiptir. Üç farklı dekorasyon rejimi için fotokatalitik aktivite testlerinin sonuçları Çizelge 6.4'te sunulmaktadır.

Çizelge 6.4. Manyetik karıştırma etkisi altında SnO₂ nanofiberlerinin PMN-PT dekorasyon miktarına bağlı fotokatalitik aktiviteleri

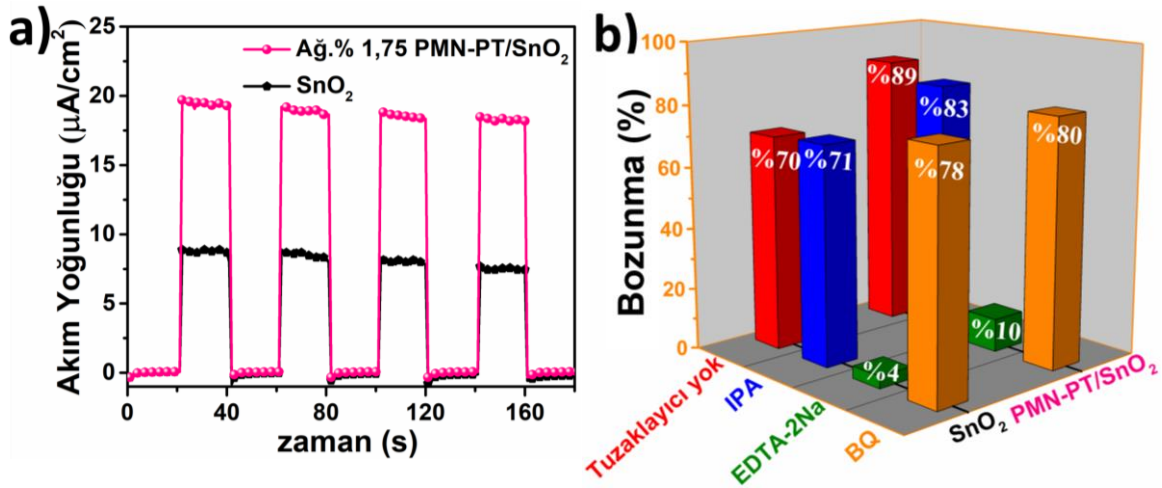
Dekorasyon rejimi	MM konsantrasyonu (ppm)	PMN-PT Miktarı (ağ.%)	1 saatteki Bozunma miktarı (%)	<i>k</i> (sa ⁻¹)
Düşük	20	0,50	61	0,66
	20	1,00	72	1,20
Orta	20	1,50	85	1,50
	20	1,75	89	2,16
	20	2,00	82	1,32
Yüksek	20	2,50	70	1,02
	20	3,00	65	0,72

Şekil 6.13(c)'de PMN-PT ve farklı miktarlarda PMN-PT içeren heteroyapıların fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılmasında Langmuir-Hinshelwood birinci dereceden kinetik modeli kullanılmıştır (Houas ve ark., 2001). Elde edilen veriler, tüm numunelerin fotokatalitik bozunma reaksiyonlarının birinci dereceden modele uyduğunu ortaya koyan doğrusal bir davranış sergilemiştir. Reaksiyonların birinci derece hız sabitleri (*k*), bu grafiklerin eğiminden hesaplanmış olup PMN-PT nanoparçacıkları ve SnO₂ nanofiberleri için reaksiyon hız sabitleri, sırasıyla 0,114 ve 1,182 sa⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Ağırlıkça %0,50, 1,00, 1,50, 1,75, 2,00, 2,50 ve 3,00

PMN-PT içeren heteroyapılı numuneler için ise k değerleri sırasıyla 0,66, 1,20, 1,50, 2,16, 1,32, 1,02 ve 0,72 sa^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre, ağı.%1,75 PMN-PT/SnO₂ fotokatalizörü, SnO₂ ve diğer tüm dekore edilmiş örneklerle kıyasla daha yüksek fotokatalitik bozunma hızı sergilemiştir. Ağı.%1,75 PMN-PT/SnO₂'nin MM boyasının üzerindeki fotokatalitik bozunma hızı, SnO₂'nin bozunma hızından yaklaşık %82 daha yüksek olarak hesaplanmıştır.

Şekil 6.13(d)'de maksimum fotokatalitik aktivite sergileyen numuneye (ağı.%1,75 PMN-PT/SnO₂) ait gerçek zamanlı soğurum spektrumları verilmiştir. Bu şekil, ~664 nm'deki MM'ye ait soğurum pikinin ışığa maruz kaldıktan sonra hızla azaldığını ve 120 dk içinde neredeyse kaybolduğunu göstermektedir. Şekil 6.13(d)'de iç resim olarak verilen dijital görüntüler, çözeltinin renginin deney sırasında koyu maviden şeffaf renge dönüştüğünü göstermekte olup bu durum MM'nin ortamdan uzaklaştırıldığını doğrular niteliktedir.

SnO₂ ve ağı.%1,75 PMN-PT/SnO₂ fotokatalizörlerine ait foto-uyarılmış yüklerin ayrılma verimliliğini incelemek için foto-akım yoğunluğu ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.14(a)). Ölçümler neticesinde ağı.%1,75 PMN-PT/SnO₂ heteroyapısının akım yoğunluğu değerinin (18 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) SnO₂'nin akım yoğunluğu değerinin (8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) 2 katından fazla olduğu görülmüştür. Bu sonuç, SnO₂ nanofiberine PMN-PT dekore edilmesi sayesinde e^-h^+ çiftlerinin ayrılmasında (yük ayrımında) bir iyileşme olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.14. SnO₂ nanofiber ve ağı.%1,75 PMN-PT/SnO₂ heteroyapılı fotokatalizörlerin (a) foto-akım yoğunlukları (deneyler görünür ışık altında açma/kapama çevrimleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir) ve (b) tuzaklayıcı kimyasal (EDTA, IPA, BQ) yokluğunda/varlığında MM'nin bozunması üzerine etkisi

Manyetik karıştırıcı ortamında, SnO₂ ve PMN-PT dekore edilmiş SnO₂ fotokatalizörlerinin MM'nin bozunmasını sağlayan mekanizmalarını ortaya çıkarmak için bazı tuzaklayıcı kimyasallar kullanılarak, fotokataliz deneyleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.14(b)). Bu kimyasallar; IPA, EDTA-2Na, BQ olup, sırasıyla $\cdot OH$, h^+ ve $\cdot O_2^-$ radikallerini belirlemede kullanılmıştır. Şekil 6.14(b)'nin ön tarafındaki kolonlarda, SnO₂ fotokatalizörünün tuzaklayıcı kimyasal yokluğunda/varlığında MM'nin bozunması üzerine etkisi verilmiştir. Bölüm 4.3.3'te de bahsedildiği üzere SnO₂ için boya bozunurluğu aktif boşluklar yardımıyla doğrudan oksidasyon mekanizması ile gerçekleşmektedir. Şekil 6.14(b)'nin arka tarafındaki kolonlarda ise ağırlık %1,75 PMN-PT/SnO₂ heteroyapılı fotokatalizörün tuzaklayıcı kimyasal yokluğunda/varlığında MM'nin bozunması üzerine etkisi verilmiştir. Herhangi bir tuzaklayıcı kimyasal kullanılmadığında %89'luk bir bozunma gözlemlenirken IPA, EDTA-2Na ve BQ varlığında sırasıyla %83, 10 ve 80'lik bir bozunma gözlemlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, h^+ 'nin MM bozunmasında yüksek bir etkiye sahip olduğu görülebilir. Bununla birlikte, IPA ve BQ tuzaklayıcılarının MM çözeltisinin foto-bozunumu üzerinde nispeten daha düşük etkilere sahip olduğu gözlemlenmektedir. Elde edilen bu sonuçlar, görünür ışık altında heteroyapılı numunede MM'nin bozunmasında aktif h^+ 'lara kıyasla, $\cdot OH$ ve $\cdot O_2^-$ radikallerin daha küçük bir rol oynadığını göstermektedir.

6.3.3.2. Katalizörlerin foto-/piezo-katalitik özelliklerinin ultrasonik titreşim altında incelenmesi

Ultrasonik dalga, insanoğlunun işitme frekansı üzerinde bir frekansa (20 kHz ve üzeri) sahip olan ses basınç dalgasıdır. Bir ultrasonik dalganın yayılması sırasında ortam, bir döngü içerisinde ilk olarak maksimum, sonrasında minimum ve ardından tekrar maksimum basınç oluşturacak şekilde akustik basınç değişimine maruz kalır. Akustik basıncın yanı sıra, en önemli fiziksel olaylardan birisi olan akustik kaviteasyon, ultrasonik dalga titreşiminin kullanıldığı birçok uygulamada çok önemli bir role sahiptir. Kaviteasyon, mekanik aktivasyonun sıvı fazdaki moleküler çekim kuvvetlerinin üstesinden geldiği süreçtir. Sıvının ultrasonik etkileşim nedeniyle sıkışmasının ardından, ani bir basınç düşüşü ile buharlaşan sıvılar kabarcıklar oluşturarak genleşirler. Bu kabarcıklar, kararsız bir boyuta ulaşıncaya kadar uygulanan ultrasonik dalganın her döngüsüyle genişler, ardından çarpışabilir ve/veya şiddetli bir şekilde çökebilir. Bir su

kabarcığının iç basıncının 1000 atmosfere kadar yükselebileceği ve ısı iletiminin ortaya çıkan adyabatik ısınmaya ayak uyduramamasından dolayı bir çökme sırasında bölgeel sıcaklığın 4000 °C'ye kadar yükselebileceği tahmin edilmektedir. Kabarcıkların çökmesinden kaynaklanan ekstra yüksek basınç, piezoelektrik bir malzemeye etkiğinde dahili elektrik alanı değiştirebilir (Li ve ark., 2015; Dai ve ark., 2017a; Flint ve Suslick, 1991).

PMN-PT çekme gerilmesine maruz kaldığında, kendiliğinden dahili potansiyeli büyür ve nanoparçacığın zıt yüzeylerinde aynı türden daha fazla yük birikir. Nanoparçacık basma gerilmesine maruz kaldığında, kendiliğinden dahili potansiyeli azalır ve nanoparçacığın yüzeylerinde önceden biriken yükün bir kısmı çevreye salınır. Bu durumu ispatlayan çalışma, Li ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir (Li ve ark., 2015). PMN-PT nanoparçacıklarının bir sıvı ortamında bulunması durumunda; elektriksel yük, nanoparçacığın içinde taşınmaz ve bu nedenle aniden sıvıya salınır. PMN-PT birikmiş yükü serbest bıraktığında, bölgesel olarak anlık voltaj çok yüksektir. Süspansiyondaki heteroyapı basma gerilmesine maruz kaldığında, PMN-PT nanoparçacıklarında biriken yük aniden serbest bırakılır ve süspansiyondaki nanoparçacıklar arasında büyük bir elektrik alanı oluşturur.

Çizelge 6.5. Ultrasonik dalga titreşimi altında SnO₂ nanofiberlerinin PMN-PT dekorasyon miktarına bağlı fotokatalitik aktivitesi

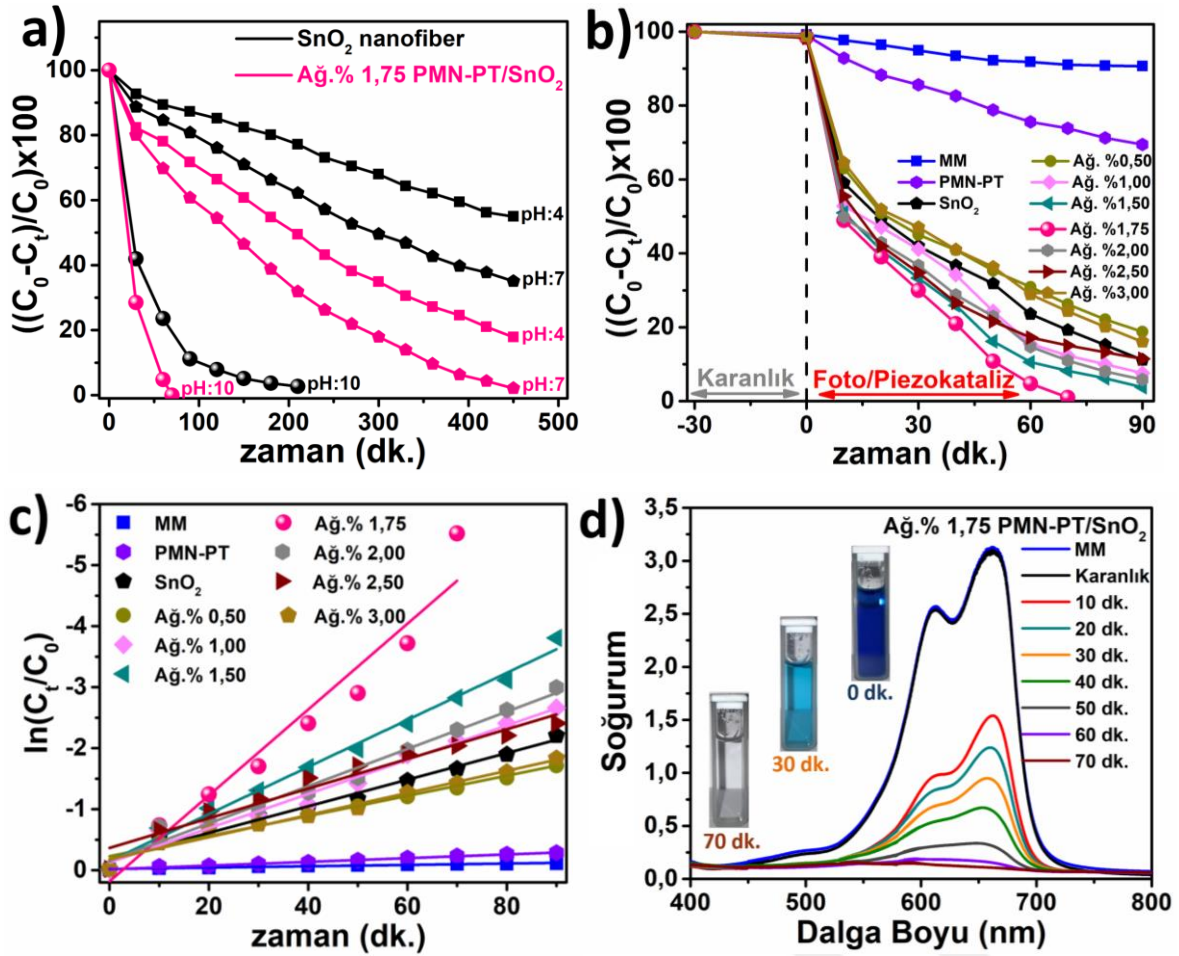
Dekorasyon rejimi	MM konsantrasyonu (ppm)	PMN-PT Miktarı (ağ.%)	1 saatteki Bozunma miktarı (%)	<i>k</i> (sa ⁻¹)
Düşük	20	0,50	70	1,14
	20	1,00	88	1,86
Orta	20	1,50	93	2,46
	20	1,75	99	3,78
	20	2,00	89	1,98
Yüksek	20	2,50	86	1,62
	20	3,00	81	1,26

Manyetik karıştırmada olduğu gibi ultrasonik dalga titreşimi altında da pH etkisini incelemek için 3 farklı pH ortamında (pH=4,0, 7,0 ve 10,0) SnO₂ ve ağırlıkça %1,75 PMN-PT dekore edilmiş SnO₂ fotokatalizörlerinin sergiledikleri fotokatalitik aktiviteler Şekil 6.15(a)'da verilmiştir. Manyetik karıştırma durumuna benzer şekilde, katalizörlerin ultrasonik dalga titreşimi altındaki fotokatalitik aktiviteleri, ortamın pH

değerindeki artışla orantılı olarak artmıştır. SnO₂ nanofiberleri için pH=4 ve pH=7 için 450 dk sonunda bozunma değeri sırasıyla %46,3 ve %66,1 olarak ölçülmüştür. Maksimum bozunma ise pH=10'da sağlanmış ve 210 dk'da %98,2'lik bozunma elde edilmiştir. Ağırlıkça %1,75 PMN-PT dekore edilmiş SnO₂ fotokatalizörü için de çok benzer bir eğilim söz konusudur. pH=4 ve pH=7 için 450 dk'lık fotokataliz sonrasında sırasıyla %82,3 ve %97,8 değerlerine ulaşılmıştır. pH=10'da ise, etkileyici bir bozunma verimi ve kinetiği göstermiş olup, sadece 70 dk içerisinde MM'nin tamamı bozunmuştur. Bu sonuçlar neticesinde, fotokatalitik aktivitenin ortamın pH'ındaki artışla orantılı olarak artışı gözlemlenmiştir.

SnO₂ nanofiberlerinin, PMN-PT nanoparçacıklarının ve ağırlıkça farklı oranlarda PMN-PT dekore edilmiş (ağ.%0,50-3,00) heteroyapıların varlığında, MM'nin başlangıç konsantrasyonundaki %bozunma değeri sistematik olarak test edilerek Şekil 6.15(b)'de verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere MM konsantrasyonu karanlıkta (ilk 30 dk) belirgin bir değişikliğe uğramamaktadır. Bu durum, fotokatalizörün boya adsorpsiyonunun ihmal edilebilecek kadar az olduğu anlamına gelmektedir. Ek olarak, ultrasonik titreşimin de boya bozunmasında etkili olmadığını ortaya koymaktadır. PMN-PT nanoparçacıkları ve SnO₂ nanofiberlerinin 90 dk içerisinde MM'nin sırasıyla %32,3 ve %88,2'lik kısmını uzaklaştırdığı ölçülmüştür. Heteroyapılı fotokatalizörler ele alındığında ise heteroyapılı numunelerin fotokatalitik aktiviteleri, PMN-PT nanoparçacıklarının miktarına bağlı olarak değişkenlik göstermiştir. PMN-PT miktarı arttıkça, PMN-PT/SnO₂ heteroyapılı fotokatalizörlerin fotokatalitik aktivitelerinde bir artış gözlemlenmiştir. Ağırlıkça %0,50, 1,00, 1,50 ve 1,75 PMN-PT ile dekore edilmiş SnO₂ fotokatalizörleri, 90 dk içerisinde MM'nin sırasıyla %81,3, 93,2, 98,5 ve 100'lük kısmını uzaklaştırmıştır. Daha fazla PMN-PT nanoparçacığı dekore edildiğinde fotokatalitik aktivitede hafif bir azalma söz konusu olup ağırlıkça %2,00, 2,50 ve 3,00 PMN-PT için bozunma miktarları sırasıyla %95,1, 88,1, ve 84,4 olarak kaydedilmiştir. Bu duruma sebep diğer bölümlerde de olduğu gibi, dekore edilmiş PMN-PT'nin miktarı arttıkça, PMN-PT nanoparçacıkları SnO₂ nanofiberlerinin yüzeyinde toplanarak aglomerasyona neden olabilir ve SnO₂ nanofiberlerinin foton soğurumunda bir azalmaya neden olabileceği için fotokatalitik aktivitede az da olsa düşüşe neden olabilir.

Heteroyapılı fotokatalizörler arasında, ağırlıkça %1,75 PMN-PT içeren numune 70 dk içerisinde ~%100'lük bozunma ile en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahiptir. Fotokatalitik aktivite testlerinin sonuçları üç farklı dekorasyon rejimi altında Çizelge 6.5'te sunulmaktadır.

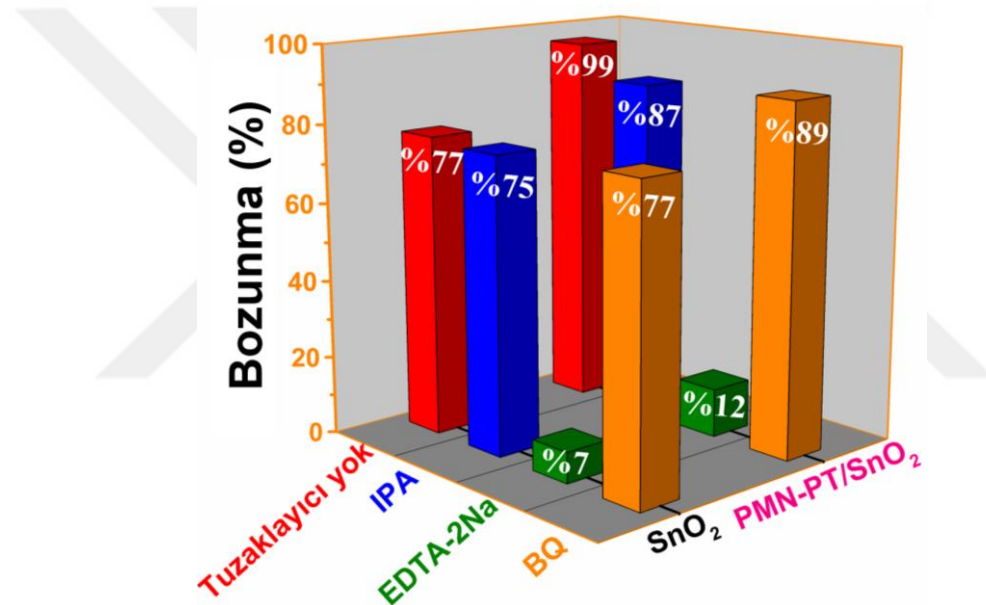


Şekil 6.15. Ultrasonik dalga titreşimi altında (a) SnO₂ ve ağırlıkça % 1,75 PMN-PT dekore edilmiş SnO₂ nanofiberleri kullanılarak pH'nın MM'nin fotokatalitik bozunması üzerine etkisi, (b) farklı miktarlarda PMN-PT dekore edilmiş heteroyapıların MM çözeltisinin bozunması üzerine etkisi (c) birinci dereceden kinetik verilere ait ln grafiği ve (d) ağırlıkça %1,75 PMN-PT/SnO₂ heteroyapısı ile muamele edilmiş MM çözeltisinin gerçek zamanlı UV-Vis soğurum spektrumları

Şekil 6.15(c)'de PMN-PT ve farklı miktarlarda PMN-PT içeren heteroyapıların fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılmasında Langmuir-Hinshelwood birinci dereceden kinetik modeli kullanılmıştır (Houas ve ark., 2001). Elde edilen veriler, tüm numunelerin fotokatalitik bozunma reaksiyonlarının birinci dereceden modele uyduğunu ortaya koyan doğrusal bir davranış sergilemiştir. Reaksiyonların birinci derece hız sabitleri (k), bu grafiklerin eğiminden hesaplanmış olup PMN-PT nanoparçacıkları ve SnO₂ nanofiberleri için reaksiyon hız sabitleri, sırasıyla 0,252 ve 1,38 sa⁻¹ olarak bulunmuştur. Ağırlıkça %0,50, 1,00, 1,50, 1,75, 2,00, 2,50 ve 3,00 PMN-PT içeren heteroyapılı numuneler için ise k değerleri sırasıyla 1,14, 1,86, 2,46, 3,78, 1,98, 1,62 ve 1,26 sa⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre, ağırlıkça %1,75 PMN-PT/SnO₂ fotokatalizörü, SnO₂ ve diğer tüm dekore edilmiş örneklere kıyasla çok yüksek

fotokatalitik bozunma hızı sergilemiştir. Ağ.%1,75 PMN-PT/SnO₂'nin MM boyasının üzerindeki fotokatalitik bozunma hızının, SnO₂'nin bozunma hızının 2 katından daha fazla olduğu belirlenmiştir.

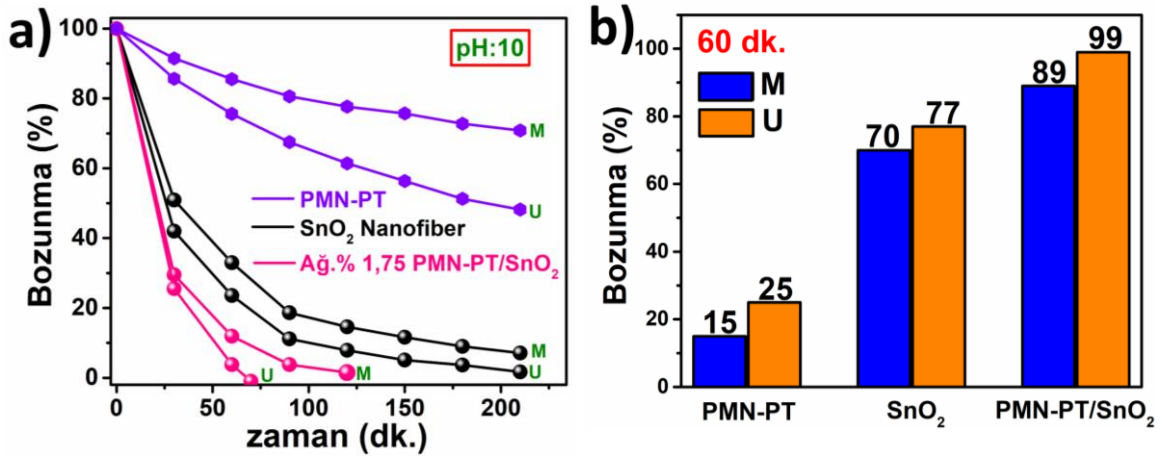
Şekil 6.15(d)'de maksimum fotokatalitik aktivite sergileyen numuneye (ağ.%1,75 PMN-PT/SnO₂) ait gerçek zamanlı soğurum spektrumları verilmiştir. Bu şekil, ~664 nm'deki MM'ye ait soğurum pikinin ışığa maruz kaldıktan sonra hızla azaldığını ve 70 dk içinde tamamen kaybolduğunu göstermektedir. Şekil 6.15(d)'de iç resim olarak verilen dijital görüntüler, çözeltinin renginin deney sırasında koyu maviden şeffaf renge dönüştüğünü göstermekte olup, bu durum MM'nin ortamdan uzaklaştırıldığını doğrular niteliktedir.



Şekil 6.16. MM'nin SnO₂ ve ağ.%1,75 PMN-PT/SnO₂ heteroyapılı fotokatalizörlerinin ultrasonik titreşim altında tuzaklayıcı kimyasal (EDTA, IPA veya BQ) yokluğunda/varlığında MM'nin bozunması üzerine etkisi

Ultrasonik dalga titreşimi altında SnO₂ ve PMN-PT dekore edilmiş SnO₂ fotokatalizörlerinin MM'nin bozunmasını sağlayan mekanizmalar hakkında bilgi edinmek için bazı kimyasallar kullanılarak tuzaklama deneyleri gerçekleştirilmiş olup, elde edilen bozunma değerleri Şekil 6.16'da verilmiştir. Bu kimyasallar; IPA, EDTA-2Na, BQ olup, sırasıyla $\cdot OH$, h^+ ve $\cdot O_2^-$ radikallerini belirlemede kullanılmıştır. Şekil 6.16'nın ön tarafındaki kolonlarda, SnO₂ fotokatalizörünün tuzaklayıcı kimyasal yokluğunda/varlığında MM'nin bozunması üzerine etkisi verilmiştir. Herhangi bir tuzaklayıcı kimyasal kullanılmadığında %77'lik bir bozunma gözlemlenirken IPA,

EDTA-2Na ve BQ varlığında sırasıyla %75, 7,0 ve 77'lik bir bozunma gözlemlenmiştir. MM'nin bozunurluğu, IPA ($\cdot OH$ tuzaklayıcısı) ve BQ ($\cdot O_2^-$ tuzaklayıcısı) ilavelerinde belirgin bir değişim göstermezken, EDTA-2Na (h^+ tuzaklayıcısı) ilave edildiğinde ise MM'nin bozunurluğunun neredeyse ortadan kalktığı görülmüştür. Bu sonuç, boyanın SnO_2 varlığında aktif boşluklar yardımıyla doğrudan oksidasyon mekanizması sayesinde ayrıştığını gösterir. Ayrıca manyetik karıştırıcı kullanılarak yapılan fotokataliz deneyleriyle kıyaslandığında, bozunma değerlerinde gözle görülür bir artış meydana geldiği gözlemlenmiştir. Şekil 6.16'nın arka tarafındaki kolonlarda ise ağırlıkça %1,75 PMN-PT/ SnO_2 heteroyapılı fotokatalizörünün tuzaklayıcı kimyasal yokluğunda/varlığında MM'nin bozunması üzerine etkisi verilmiştir. Herhangi bir tuzaklayıcı kimyasal kullanılmadığında %99'luk bir bozunma gözlemlenirken IPA, EDTA-2Na ve BQ varlığında sırasıyla %87, 12 ve 89'luk bir bozunma gözlemlenmiştir. h^+ 'nin MM bozunmasında yüksek bir etkiye sahip olduğu görülebilir. Bununla birlikte, IPA ve BQ tuzaklayıcılarının MM çözeltisinin foto-bozunumu üzerinde nispeten daha düşük etkilere sahip olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, görünür ışık altında heteroyapılı numunede MM'nin bozunması için aktif h^+ 'lara kıyasla $\cdot OH$ ve $\cdot O_2^-$ radikallerinin daha kısıtlı etkiye sahip olduklarını göstermektedir.



Şekil 6.17. Manyetik karıştırma (M) ve ultrasonik dalga titreşimi (U) koşullarında pH=10'da (a) SnO_2 ve ağırlıkça %1,75 PMN-PT dekore edilmiş SnO_2 nanofiberlerin bozunma davranışı ve (b) Sütun grafik üzerinden karşılaştırma

Şekil 6.17(a)'da, SnO_2 nanofiberlerinin, PMN-PT nanoparçacıklarının ve ağırlıkça %1,75 PMN-PT dekore edilmiş SnO_2 nanofiberlerin manyetik karıştırma (M) ve ultrasonik dalga titreşimi (U) altında gösterdikleri fotokatalitik aktivitelerini daha iyi

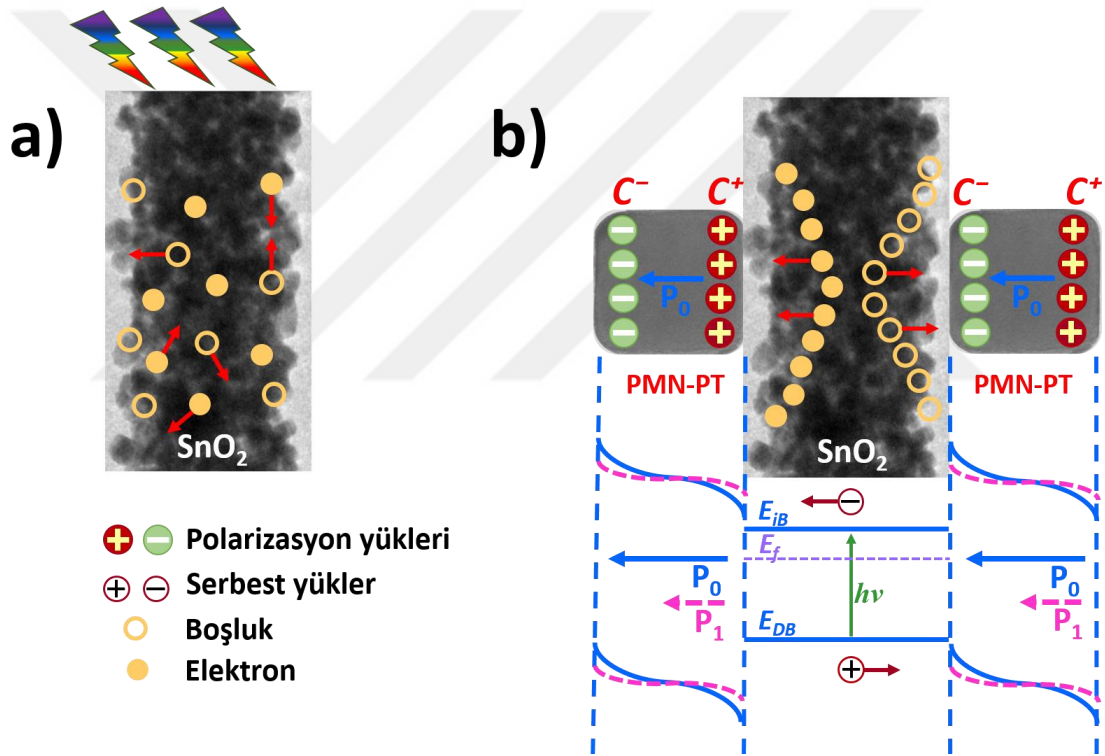
anlamak için bozunma grafikleri verilmiştir. Bu şekle ek olarak, ağ.%1,75 PMN-PT/SnO₂ katalizörü 60 dk içerisinde boyayı neredeyse tamamen bozduğu için Şekil 6.17(b)'de PMN-PT, SnO₂ ve ağ.%1,75 PMN-PT/SnO₂ numunelerinin 60 dk içerisindeki bozunma verimlilikleri de verilmiştir. PMN-PT, SnO₂ ve ağ.%1,75 PMN-PT/SnO₂ numunelerinin en yüksek fotokatalitik aktivite değerlerine ultrasonik dalga titreşimi altında sahip oldukları görülmektedir. Bu titreşimin oluşturduğu mekanik etki sonucu ortaya çıkan elektriksel kutuplaşma, uyarılmış yük taşıyıcılarının polarize yön boyunca kendiliğinden ayrılmasını sağlayarak fotokatalizörün yüksek fotokatalitik aktivite sergilemesini sağlamaktadır (Li ve ark., 2014). Bununla birlikte, bu işlem tüm piezoelektrik kutuplanma yükleri, serbest taşıyıcılar tarafından tamamen perdelenene kadar devam etmektedir. Bu sayede, ultrasonik dalga titreşimi ile hem PMN-PT hem de PMN-PT/SnO₂ yük taşıyıcılarının başarılı bir şekilde ayrılması sağlanarak katalizörlerin fotokatalitik özelliklerinin gelişmesi sağlanabilmektedir.

Ağ.%1,75 PMN-PT/SnO₂ fotokatalizörün hem manyetik karıştırma hem de ultrasonik dalga titreşimi altında en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Ağ.%1,75 PMN-PT/SnO₂ fotokatalizörünün foto-bozunma kapasitesi, aynı koşullardaki SnO₂ fotokatalizörünün foto-bozunma kapasitesi ile kıyaslandığında, manyetik karıştırma ortamında %29, ultrasonik dalga titreşimi altında ise %32'lik bir artış göstermiştir. Foton uyarımı altındaki yarı iletken, elektron ve boşluk çiftleri üretilmesine rağmen yük taşıyıcıların rastgele hareketi, elektron ve boşluklar arasında yüksek miktarda yeniden birleşme eğilimine neden olduğu için SnO₂'nin katalitik aktivitesini düşürmektedir. Bilindiği üzere, yalnızca uygun elektrotlar ile yüksek verimlilikte elektrokimyasal kataliz çalışmaları gerçekleştirilebilir. Bu nedenle, PMN-PT nanoparçacığıyla birlikte elektrokimyasal olarak aktif bir elektrot olmadığı durumda, sadece PMN-PT'nin fotokatalitik aktivitesi düşüktür. Ancak, PMN-PT/SnO₂ heteroyapısında yük, önce SnO₂ yarı iletkenine de aktarılabilir ve ardından SnO₂'nin yüzeyindeki MM molekülleri ile reaksiyona girebilir. PMN-PT'nin, yarı iletken SnO₂ varlığında yüksek katalitik aktivite sergilemesinin sebebi de bu mekanizmaya dayanmaktadır.

Ağ.%1,75 PMN-PT/SnO₂ fotokatalizörü, manyetik karıştırma ortamında 120 dk içinde MM'nin %97'lik kısmının bozunmasını sağlarken, ultrasonik dalga titreşimi ortamında sadece 70 dk içinde MM'nin tamamının bozunmasını sağlamaktadır. Bir SnO₂ nanofiberinin her iki tarafındaki PMN-PT nanoparçacıklarının oluşturduğu zıt işaretli yükler, SnO₂ nanofiberinin uyarılmış yük taşıyıcılarının polarize yön boyunca

birbirlerinden ayrılmasını sağlayabilir. Bu sayede ağ.%1,75 PMN-PT/SnO₂ fotokatalizörünün yüksek fotokatalitik aktivite sergilemesi sağlanabilir.

Şekil 6.18'de görünür ışık varlığında ultrasonik dalga titreşimi altında SnO₂ nanofiberindeki yük taşıyıcı oluşumunun ve ağırlıkça %1,75 PMN-PT dekore edilmiş SnO₂ fotokatalizörünün foto-/piezo-kataliz mekanizması verilmiştir. Foton tarafından uyarılan SnO₂ nanofiberinde elektron ve boşluk çiftleri üretilebilmesine rağmen yük taşıyıcıların rastgele hareketi, elektron ve boşluk çiftleri arasında yüksek miktarda yeniden birleşme eğilimine neden olmaktadır. Bu durum SnO₂'nin katalitik aktivitesini düşürmektedir (Şekil 6.18(a)).



Şekil 6.18. Görünür ışık varlığında ultrasonik dalga titreşimi altında (a) SnO₂ nanofiberindeki yük taşıyıcı oluşumunun ve (b) PMN-PT/SnO₂'nin foto/piezokatalitik mekanizmasının şematik gösterimi

Şekil 6.18(b)'de verilen PMN-PT/SnO₂ heteroyapısına ait mekanizma, Şekil 6.10(a)'da verilmiş olan TEM görüntüsünden esinlenilerek çizilmiştir. PMN-PT nanoparçacığı içerisinde kendiliğinden kutuplanma yönü boyunca bir elektrik alanı oluşmaktadır (Yaacobi-Gross ve ark., 2011; Singh-Bhalla ve ark., 2011). Burada SnO₂ nanofiberinin sağ tarafında bulunan PMN-PT parçacığının, kutupsal yük dağılımı tarafından oluşturulan alan, SnO₂ nanofiberindeki boşlukları çekmek için bir itici güç

oluşturarak C^- tarafına doğru hareket ettirirken, SnO_2 nanofiberindeki elektronları ise nanofiberin yüzeyine doğru iter. Öte yandan SnO_2 nanofiberinin sol tarafında bulunan bir PMN-PT nanoparçacığı tarafından oluşturulan alan, SnO_2 nanofiberindeki elektronları PMN-PT'nin C^+ tarafına doğru hareket ettirmek için çekerken, SnO_2 'ye ait boşlukların ise yüzeye doğru itilmesini sağlar. SnO_2 nanofiberinin iki tarafındaki PMN-PT nanoparçacıklarının oluşturduğu zıt işaretli yükler, SnO_2 nanofiber yüzeyindeki yük taşıyıcıların kendiliğinden ayrılmasını sağlayarak bir bütün olarak heteroyapının yüksek fotokatalitik aktivite sergilemesini sağlamaktadır (Li ve ark., 2014). Ancak, bu işlem piezoelektrik kutuplanma yükleri, serbest taşıyıcılar tarafından tamamen tüketilene kadar devam eder. Tekrar eden ultrasonik dalga titreşimi sayesinde hem PMN-PT hem de PMN-PT/ SnO_2 heteroyapılarındaki yük taşıyıcılarının başarılı bir şekilde ayrılması sürekli olarak sağlanmaktadır. Daha önce Şekil 6.17(b)'de verilen sonuçlar da bu durumu destekler niteliktedir.

6.4. Sonuçlar

Kendiliğinden kutuplanma potansiyeline sahip olan PMN-PT, dahili elektrik alan oluşturması sayesinde yük ayrımını kolaylaştırabilme özelliğine sahip olduğu için SnO_2 nanofiberleri ile birlikte kullanılmıştır. Bu nedenle ilk olarak PMN-PT nanoparçacıklarının, kolloidal kaplama yöntemi ile üretimi gerçekleştirilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları neticesinde PMN-PT'nin başarılı bir şekilde nanoparçacık formunda üretildiği, kübik kristal faz yapısına sahip olduğu ve bant aralığının 2,74 eV olduğu belirlenmiştir. Ağırlıkça %1,75 PMN-PT kullanılarak üretilen heteroyapılı fotokatalizörün hem manyetik karıştırma hem de ultrasonik dalga titreşimi altında en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Ağ.%1,75 PMN-PT/ SnO_2 fotokatalizörünün fotodegradasyon kapasitesi, aynı koşullardaki SnO_2 fotokatalizörünün foto-bozunma kapasitesi ile kıyaslandığında, manyetik karıştırma ortamında %29, ultrasonik dalga titreşimi altında %32'lik bir artış göstermiştir. Ağ.%1,75 PMN-PT/ SnO_2 fotokatalizörü, 120 dk içerisinde manyetik karıştırma ile sudaki MM'nin %97'sini ($k=2,160 \text{ sa}^{-1}$) ve 70 dk içerisinde ultrasonik dalga titreşimi ile ise ~%100'ünü ($k=3,780 \text{ sa}^{-1}$) başarıyla uzaklaştırmıştır. PMN-PT/ SnO_2 heteroyapısının geliştirilmiş fotokatalitik verimliliği; PMN-PT'nin oluşturduğu dahili elektrik alan sayesinde e^-h^+ çiftlerinin daha kolay ayrılmasının sağlanmasının yanı sıra, yüksek yüzey alanı, etkili yük ayrımı ve daha fazla aktif radikal türün reaksiyona dahil olması ile

ilişkilendirilmiştir. Ultrasonik dalga titreşimi ile hem PMN-PT hem de PMN-PT/SnO₂ yük taşıyıcılarının başarılı bir şekilde ayrılması sağlanarak katalizörlerin fotokatalitik özelliklerinin geliştiği gözlemlenmiştir.



7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında ilk olarak, elektro-eğirme yöntemi kullanılarak SnO₂ nanofiberleri üretilmiştir. Gerçekleştirilen faz analizleri, SnO₂ nanofiberlerinin rutil kristal yapısında sentezlenebildiğini göstermektedir. SnO₂ nanofiberlerinin morfolojisi ve mikroyapısal özellikleri, FE-SEM ve TEM kullanılarak incelenmiştir. Elektro-eğirme ile biriktirilmiş kompozit fiberler için ortalama fiber çapı 226 nm, 500 °C’de ısıtılma sonucu oluşan SnO₂ nanofiberlerinin ortalama çapı ise yaklaşık 156 nm olarak ölçülmüş olup, nanofiberlerin homojen dağılım gösterdiği ve bütünlüğünü koruduğu görülmüştür. SnO₂ nanofiberlerinin soğurum spektrumu incelendiğinde, görünür bölge aralığına yakın olan ultraviyole dalga boyu bölgesinde soğurum gösterdiği ve bant aralığı enerjisinin 3,60 eV olduğu hesaplanmıştır. Ayrıca SnO₂’nin taşıyıcı tipini ve düz bant potansiyelini belirlemek için, Mott-Schottky analizi yapılmış olup SnO₂’nin n-tipi yarı iletken olduğu belirlenmiştir.

SnO₂ nanofiberlerin fotokatalitik özelliklerini geliştirmek amacıyla dar bant aralığına sahip CuO parçacıkları üretilerek gerekli tüm karakterizasyon çalışmaları yapıldıktan sonra bu parçacıkların miktarlarının, nanofiberlerin fotokatalitik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. CuO parçacıkları hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Kristal yapısı ve faz tanımlaması için yapılan analizler, CuO’nun monoklinik tenorit kristal yapısında üretilbildiğini göstermektedir. CuO parçacıklarının morfolojisi FE-SEM kullanılarak incelenmiş olup, parçacıkların plaka benzeri şekle sahip olduğu, uzunluklarının ~150 nm ile 1,5 µm arasında, genişliklerinin ise 40 nm ile 500 nm arasında olduğu belirlenmiştir. CuO parçacıklarının optik özellikleri incelendiğinde; hem UV hem de görünür ışık bölgelerinde soğurma kapasitesine sahip olduğu ve bant aralığı enerji değerinin 1,80 eV olduğu bulunmuştur. Yine bu parçacıkların taşıyıcı tipini belirlemek için yapılan analiz neticesinde CuO’nun p-tipi yarı iletken özelliği sergilediği görülmüştür. CuO parçacıkları başarılı bir şekilde sentezlendikten sonra SnO₂ nanofiberleri ile heteroyapı elde etme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan karakterizasyonlarda CuO parçacıklarının SnO₂ nanofiberleri üzerine dekorasyonunun başarıyla gerçekleştirildiği, CuO-SnO₂ heteroyapılarının hedeflenen şekilde elde edildiği görülmüştür.

SnO₂ nanofiberlerinin ve heteroyapılı yarı iletkenlerin fotokataliz çalışması öncesi pH'ın fotokatalitik aktivite üzerine etkisi incelenmiş ve en yüksek fotokatalitik verimin pH=10'da sağlandığı belirlenmiştir. Ağırlıkça farklı yüzdelerde CuO dekore edilmiş (ağ.%0,25, 0,35, 0,45, 0,55 ve 0,65) heteroyapıların fotokatalitik aktiviteleri test edilmiş olup, ağ.%0,35 CuO içeren heteroyapı 90 dk içerisinde MM'nin %97'lik kısmını yok etmiştir. Bu değer SnO₂ için 90 dk içerisinde %88 olarak ölçülmüştür. Ağ.%0,35 CuO-SnO₂'nin MM boyasını fotokatalitik bozma hızı, 2,02 sa⁻¹ olarak SnO₂'nin bozunma değerinden (1,182 sa⁻¹) neredeyse iki kat daha yüksektir.

SnO₂'nin ve CuO dekore edilmiş SnO₂ fotokatalizörlerinin MM'nin bozunmasını sağlayan mekanizmaları tuzaklayıcı kimyasallar kullanılarak belirlenmiştir. Tuzaklama deneyleri, SnO₂ varlığında boyanın aktif boşluklar yardımıyla doğrudan oksidasyon mekanizması sayesinde ayrıştığını, ağ.%0,35 CuO-SnO₂ varlığında boyanın bozunmasında [•]O₂⁻ ve [•]OH radikallerinin h⁺'ya kıyasla daha az aktif olduklarını ortaya koymuştur.

Çizelge 7.1. CuO-SnO₂ kompozitlerinin özellikleri ve fotokatalitik aktiviteleri

Katalizör	Katalizör Miktarı	Boya Konsantrasyonu ve Türü	Işık Kaynağı	%Degredasyon /zaman	Referans
CuO nanoparçacıkları-SnO ₂ nanoparçacıkları	100 mg	50 mg/L, AM62	500 W xenon lamba	95,4/120 dk	(Xia ve ark., 2007a)
CuO-SnO ₂ nanokompoziti	100 mg	20 mg/L, MY	15 W UV lamba	96/180 dk	(Kumar ve ark., 2016)
CuO-SnO ₂ nanofilmi	100 mg	15 mg/L, BSK	300 W xenon lamba	98,7/300 dk	(Jiang ve ark., 2011)
CuO parçacıkları-SnO₂ nanofiberleri	50 mg	20 mg/L, MM	250 W metal halojenür lamba	97/90 dk	Bu çalışma

AM62: Asit mavisi 62, MY: Malahit yeşili, BSK: Biebrich scarlet kırmızısı, MM: Metilen mavisi

Çizelge 7.1, literatürde -bilgimiz dahilindeki- en iyi fotokatalitik aktivite sergileyen CuO-SnO₂ kompozitlerinin verilerini sunmaktadır. Çizelgedeki verilerden anlaşılacağı üzere, CuO-SnO₂ kompozitlerinin varlığında organik kirleticilerin fotokatalitik ayrışması dakikalardan saatlere kadar uzayabilmektedir. Bu tez çalışması kapsamında üretilen CuO-SnO₂ heteroyapısı, şimdiye kadar yapılan çalışmalarla

kıyaslandığında, öncelikle farklı morfolojide üretilmiş olup ayrıca bozunma çalışmalarında kullanılan boyalar da birbirinden farklıdır. Daha da önemlisi, boyanın bozunması için gerekli olan süre ve bozunma yüzdeleri incelendiğinde, diğer çalışmalara kıyasla, bu çalışmada daha az katalizör ile daha kısa sürede yüksek boya giderimi değerleri elde edilebildiği görülmektedir.

n-tipi yarı iletkenlerin fotokatalitik aktivitelerini artırmanın bir diğer yolu da malzemenin p-tipi bir yarı iletken ile birlikte kullanılmasıdır. Bu nedenle çalışmanın bir bölümünde n-tipi SnO₂ nanofiberleri, p-tipi elektriksel iletkenlik gösteren delafosit CuCrO₂ ile heteroyapı oluşturularak kullanılmıştır. CuCrO₂, hidrotermal yöntem kullanılarak nanoparçacık formunda sentezlenmiştir. Kristal yapısını belirlemek amacıyla yapılan analizler, CuCrO₂'nin rombohedral yapısında üretildiğini göstermektedir. CuCrO₂ nanoparçacıklarının morfolojisi incelendiğinde CuCrO₂'nin nano-plaka benzeri forma sahip olduğu, ortalama genişlik ve kalınlık değerlerinin de sırasıyla 12 nm ve 5 nm olduğu belirlenmiştir. CuCrO₂ nanoparçacıklarının optik özelliklerini belirlemek için UV-Vis ölçümü yapılmış olup, CuCrO₂'nin görünür bölge aralığına yakın olan ultraviyole dalga boyu bölgesinde soğurma yeteneğine sahip ve bant aralığı enerjisinin ise 3,03 eV olduğu tespit edilmiştir. Taşıyıcı tipini belirlemek için yapılan analiz neticesinde CuCrO₂'nin p-tipi yarı iletkenlik sergilediği tespit edilmiştir. CuCrO₂ nanoparçacıkları, SnO₂ nanofiberleri üzerinde dekore edilerek heteroyapılar başarıyla elde edilmiştir.

Çizelge 7. 2. CuCrO₂-SnO₂ kompozitlerinin özellikleri ve fotokatalitik aktiviteleri

Katalizör	Katalizör Miktarı	Boya Konsantrasyonu ve Türü	Işık Kaynağı	%Degredasyon /zaman	Referans
CuCrO ₂ nanoparçacıkları-TiO ₂ nanoçubukları	50 mg	15 mg/L, MM	100 W xenon lamba	85,3/120 dk	(Xiong ve ark., 2015)
CuCrO ₂ nanoparçacıkları-ZnO fiberleri	50 mg	10 mg/L, MM	250 W metal halojenür lamba	100/120 dk	(Baylan ve ark., 2019)
CuCrO₂ nanoparçacıkları-SnO₂ nanofiberleri	50 mg	20 mg/L, MM	250 W metal halojenür lamba	97/120 dk	Bu çalışma

MM: Metilen mavisi

$\text{CuCrO}_2\text{-SnO}_2$ fotokatalizörlerinin fotokatalitik davranışı, heteroyapılı numunelerde CuCrO_2 miktarının (ağ.%0,25, 0,40, 0,50, 0,60, 0,75 ve 1,00) bir fonksiyonu olarak sistematik bir şekilde test edilmiştir. Tüm fotokatalizörler arasında, ağ.%0,60 CuCrO_2 içeren numune, 120 dk içerisinde MM'nin %97'lik kısmını yok ederek en yüksek fotokatalitik performansı sergilemiştir. CuCrO_2 nanoparçacıklarının, SnO_2 nanofiberlerinin fotokatalitik aktivitesine etkisinin incelendiği bu çalışmanın sonuçları, literatürdeki diğer CuCrO_2 nanoparçacıkları içeren heteroyapılı fotokatalizörlerle karşılaştırıldığında; daha yüksek konsantrasyondaki boyanın benzer sürede ve benzer verim değeriyle giderilebildiği görülmektedir (Çizelge 7.2).

SnO_2 nanofiberlerin fotokatalitik özelliklerini geliştirmek maksadıyla, son olarak yük taşıyıcıların birbirinden ayrılmasını kolaylaştıran perovskit PMN-PT nanoparçacıkları koloidal kaplama yöntemiyle üretilmiştir. Bu nanoparçacıkların daha sonra, SnO_2 nanofiberlerinin fotokatalitik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir.

Yapısal incelemeler, kullanılan yöntemle PMN-PT'nin perovskit kübik kristal yapısında üretildiğini ve yapıda istenmeyen piroklor fazına rastlanmadığını göstermiştir. PMN-PT nanoparçacıklarının morfolojileri TEM kullanılarak incelenmiş olup, ortalama nanoparçacık boyutları 28 nm olarak ölçülmüştür. PMN-PT nanoparçacıklarının optik özellikleri incelendiğinde, PMN-PT'nin hem UV hem de görünür ışık bölgesinde soğurum gösterdiği ve bant aralığı enerjisinin 2,74 eV olduğu hesaplanmıştır. PMN-PT nanoparçacıkları başarılı bir şekilde sentezlendikten sonra, fotokatalitik özellikleri geliştirmek amacıyla SnO_2 nanofiberleri ile heteroyapı elde etme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmalarında PMN-PT nanoparçacıklarının SnO_2 nanofiberleri üzerine dekorasyonunun başarıyla gerçekleştirildiği, PMN-PT/ SnO_2 heteroyapılarının hedeflendiği şekilde elde edildiği görülmüştür.

Çizelge 7.3'te literatürde piezoelektrik ilaveli kompozit fotokatalizörler kullanılarak yapılan fotokataliz çalışmalarına ait veriler sunulmaktadır. Çizelgeden de anlaşılacağı üzere, şimdiye kadar bu tez çalışması kapsamında üretilen PMN-PT/ SnO_2 esaslı fotokatalizörler haricinde sadece iki adet PMN-PT kullanılarak yapılan çalışma mevcuttur. Ayrıca, PMN-PT/ SnO_2 heteroyapısı kullanılarak herhangi bir çalışmanın yapılmadığı görülmektedir. PMN-PT/ SnO_2 heteroyapısı kullanılarak elde edilen fotokatalitik aktivite verileri, literatürdeki diğer piezoelektrik/yarı iletken kombinasyonundaki katalizörler ile benzerdir. PMN-PT nanoparçacıkları piezoelektrik davranış sergiledikleri için hem manyetik karıştırma hem de ultrasonik dalga titreşimi

altında MM'nin bozunma testleri yapılmıştır. Ağırlıkça farklı yüzdelerde PMN-PT dekore edilmiş (ağ.%0,50, 1,00, 1,50, 1,75, 2,00, 2,50 ve 3,00) heteroyapılı numunelerin fotokatalitik aktiviteleri test edilmiş olup, ağ.%1,75 PMN-PT içeren heteroyapının her iki ortamda da en yüksek fotokatalitik aktiviteyi sergilediği görülmüştür. %1,75PMN-PT/SnO₂'nin manyetik karıştırma ve ultrasonik dalga titreşimi ortamlarında MM'nin üzerindeki fotokatalitik bozunma hızları sırasıyla 2,16 ve 3,78 sa⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 7.3. PMN-PT/SnO₂ kompozitlerinin özellikleri ve fotokatalitik aktiviteleri

Katalizör	Katalizör Miktarı	Boya		%Degredasyon /zaman	Referans
		Konsantrasyonu	ve Türü		
PDMS-PMN-PT /TiO ₂ filmi	50 mg	12 mg/L, RB		15 W UV lamba	90/240 dk (Dai ve ark., 2017b)
PMN-PT küpleri /TiO ₂ parçacıkları	50 mg	12 mg/L, RB		15 W UV lamba	99/210 dk (Dai ve ark., 2017a)
Ag ₂ O nanoparçacıkları /BaTiO ₃ nanoküpleri	20 mg	20 mg/L, MT		150 W xenon ark lamba	99/90 dk (Li ve ark., 2015)
MoS ₂ nanolevhaları /KNbO ₃ nanofiberleri	30 mg	10 mg/L, RB		300 W xenon ark lamba	95/60 dk (Jia ve ark., 2019)
PMN-PT nanoparçacıkları /SnO₂ nanofiberleri	50 mg	20 mg/L, MM		250 W metal halojenür lamba	99/70 dk Bu çalışma

RB: Rodamin B, MT: Metil turuncusu, MM: Metilen mavisi

Manyetik karıştırma ortamıyla kıyaslandığında, ultrasonik dalga titreşim ortamında yapılan fotokataliz çalışmalarında PMN-PT, SnO₂ ve PMN-PT/SnO₂'nin fotokatalitik verimlerinde sırasıyla %66,6, 10 ve 11,2'lik artış gözlemlenmiştir. Bu artışın sebebi, PMN-PT'nin kutuplanma potansiyeli sayesinde oluşturduğu uzaysal elektrik alan ile açıklanmıştır. SnO₂ nanofiberinin fotokatalitik özellikleri üç farklı metak oksit kullanılarak geliştirilmiştir. Manyetik karıştırıcı ortamında bu üç fotokatalizör içerisinde en iyi fotokatalitik aktiviteyi CuO-SnO₂ fotokatalizörü sergilemiş olup, bunun nedeni olarak fotokatalizörün p-n heteroyapısında olmasının yanı sıra diğerlerine nazaran bant aralığının daha dar olması verilebilir. Sonuç olarak bu

tez kapsamında üretilen ve fotokataliz çalışmalarında kullanılan CuO-SnO₂, CuCrO₂-SnO₂ ve PMN-PT/SnO₂ fotokatalizörlerinin herbirinin özgün olduğu belirtilebilir.

7.2. Öneriler

Tez çalışmasında üretilen saf (SnO₂, CuO, CuCrO₂ ve PMN-PT) ve heteroyapılı (CuO-SnO₂, CuCrO₂-SnO₂ ve PMN-PT/SnO₂) fotokatalizörler görünür ışık altında MM'nin yok edilmesinde kullanılmışlardır. Katyonik bir boya olan MM'ye ek olarak başka katyonik boyalar üzerinde de denemeler yapılabilir. Ayrıca kullanılan bu fotokatalizörlerin anyonik boyaların yok edilmesinde başarılı olup olmadığını öğrenmek için, MM yerine anyonik boyalar kullanılarak da çalışmalar yapılabilir.

Doğada sadece boya türevi kirleticiler bulunmayıp boya dışında da organik kirleticilerin olduğu aşıkardır. Bu nedenle tez süresince üretilen ve MM'nin yok edilmesi için kullanılan katalizörler, p-nitrofenol gibi boya dışı organik kirleticilerin yok edilmesi için de kullanılabilir.

Tez çalışması kapsamında üretilen saf parçacıklar (CuO, CuCrO₂ ve PMN-PT) SnO₂ nanofiberlerine dekore edilerek heteroyapılar oluşturulmuş ve fotokatalizör olarak kullanılmıştır. Bu yapılara ek olarak, üretilen parçacıklar ile nanofiberler belirlenen ağırlıkça yüzdelerde alınarak sadece birbirleriyle karıştırılarak boya bozunma deneylerinde kullanılabilir.

Kaynak araştırması bölümünde de bahsedildiği gibi, fotokatalizörlerin boyutları ve morfolojileri de fotokatalitik aktiviteleri üzerinde etkilidir. Bu nedenle tezde kullanılan fotokatalizörler farklı morfolojilerde ve/veya boyutlarda üretilir ve elde edilen fotokatalitik aktivite değerleri tez çalışmasındakiler ile kıyaslanabilir.

Ayrıca fotokataliz çalışmalarında kullanılan fotokatalizörlerin uygulama sırasında veya sonrasında bozunmadan kalması ve tekrarlı kullanılabilmesi oldukça önemlidir. Bu nedenle üretilen fotokatalizörlerin tekrar kullanım çalışmaları yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Ahmad, T., Phul, R., Alam, P., Lone, I. H., Shahazad, M., Ahmed, J., Ahamad, T. ve Alshehri, S. M., 2017, Dielectric, optical and enhanced photocatalytic properties of CuCrO₂ nanoparticles, *RSC Advances*, 7 (44), 27549-27557.
- Ahmed, S., Rasul, M., Brown, R. ve Hashib, M., 2011, Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: a short review, *Journal of Environmental Management*, 92 (3), 311-330.
- 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.
- Amrute, A. P., Larrazábal, G. O., Mondelli, C. ve Pérez-Ramírez, J., 2013, CuCrO₂ delafossite: A stable copper catalyst for chlorine production, *Angewandte Chemie*, 125 (37), 9954-9957.
- 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.
- Åsbrink, S. ve Norrby, L.-J., 1970, A refinement of the crystal structure of copper (II) oxide with a discussion of some exceptional esd's, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 26 (1), 8-15.
- Avci, H., Akkulak, E., Gergeroglu, H., Ghorbanpoor, H., Uysal, O., Eker Sariboyaci, A., Demir, B., Soykan, M. N., Pat, S. ve Mohammadigharehbagh, R., 2020, Flexible poly (styrene-ethylene-butadiene-styrene) hybrid nanofibers for bioengineering and water filtration applications, *Journal of Applied Polymer Science*, 137 (26), 49184.
- Bai, S., Guo, W., Sun, J., Li, J., Tian, Y., Chen, A., Luo, R. ve Li, D., 2016, Synthesis of SnO₂-CuO heterojunction using electrospinning and application in detecting of CO, *Sensors and Actuators B: chemical*, 226, 96-103.
- Bairavarasu, S. R., Edwards, M. E., Kukhtareva, T., Sastry, M. D., Lianos, D., Kommidi, P., Reddy, B. R., Jaenisch, H. M. ve Aggarwal, M. D., 2007, Photoluminescence, FTIR, and laser-Raman spectroscopic studies of PMN-PT containing iron, *Photonic Fiber and Crystal Devices: Advances in Materials and Innovations in Device Applications*, 669806.
- Bargougui, R., Omri, K., Mhemdi, A. ve Ammar, S., 2015, Synthesis and characterization of SnO₂ nanoparticles: Effect of hydrolysis rate on the optical properties, *Adv. Mater. Lett*, 6 (9), 816-819.

- Baylan, E., Akyildiz, H. ve Yildirim, O. A., 2019, Stable CuCrO₂ nanoparticles-ZnO fibres pn heterostructure system for effective photocatalytic activity, *Processing and Application of Ceramics*, 13 (2), 189-201.
- Benko, F. ve Koffyberg, F., 1986, Preparation and opto-electronic properties of semiconducting CuCrO₂, *Materials Research Bulletin*, 21 (6), 753-757.
- 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.
- Bouquin, O., Lejeune, M. ve Boilot, J. P., 1991, Formation of the Perovskite Phase in the PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-PbTiO₃ System, *Journal of the American Ceramic Society*, 74 (5), 1152-1156.
- Brickner, P. W., Vincent, R. L., First, M., Nardell, E., Murray, M. ve Kaufman, W., 2016, The application of ultraviolet germicidal irradiation to control transmission of airborne disease: bioterrorism countermeasure, *Public Health Reports*.
- Bubacz, K., Tryba, B. ve Morawski, A. W., 2012, The role of adsorption in decomposition of dyes on TiO₂ and N-modified TiO₂ photocatalysts under UV and visible light irradiations, *Materials Research Bulletin*, 47 (11), 3697-3703.
- Buscio, V., Brosillon, S., Mendret, J., Crespi, M. ve Gutiérrez-Bouzán, C., 2015, Photocatalytic membrane reactor for the removal of CI Disperse Red 73, *Materials*, 8 (6), 3633-3647.
- Chen, W., Li, Q., Gan, H. ve Zeng, W., 2014, Study of CuO-SnO₂ heterojunction nanostructures for enhanced CO gas sensing properties, *Advances in Applied Ceramics*, 113 (3), 139-146.
- Chiu, T.-W., Tsai, S.-W., Wang, Y.-P. ve Hsu, K.-H., 2012, Preparation of p-type conductive transparent CuCrO₂: Mg thin films by chemical solution deposition with two-step annealing, *Ceramics International*, 38, S673-S676.
- Choudhury, S., Li, Y. ve Chen, L. Q., 2005, A phase diagram for epitaxial PbZr_{1-x}Ti_xO₃ thin films at the bulk morphotropic boundary composition, *Journal of the American Ceramic Society*, 88 (6), 1669-1672.
- Chu, W., Choy, W. ve So, T., 2007, The effect of solution pH and peroxide in the TiO₂-induced photocatalysis of chlorinated aniline, *Journal of Hazardous Materials*, 141 (1), 86-91.
- Ci, J., Cao, C., Kuga, S., Shen, J., Wu, M. ve Huang, Y., 2017, Improved performance of microbial fuel cell using esterified corncob cellulose nanofibers to fabricate air-cathode gas diffusion layer, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5 (11), 9614-9618.

- Cui, J., Cao, H., Zhou, W., Chen, L., Zhai, X., Yu, L., Zheng, T. ve Yang, P., 2016, Composition dependence of the structure and optical properties of CuCrO_2 powders, *Materials Letters*, 163, 28-31.
- Cinar, B., Kerimoğlu, I., Tönbul, B., Demirbüken, A., Dursun, S., Kaya, I. C., Kalem, V. ve Akyildiz, H., 2020, Hydrothermal/electrospinning synthesis of CuO plate-like particles/ TiO_2 fibers heterostructures for high-efficiency photocatalytic degradation of organic dyes and phenolic pollutants, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 109, 104919.
- Dai, B., Lu, C., Kou, J., Xu, Z. ve Wang, F., 2017a, Photocatalytic performance of PMN-PT/ TiO_2 highly enhanced by alternative spatial electric field induced charge separation effect, *Journal of Alloys and Compounds*, 696, 988-995.
- Dai, B., Zhang, L., Huang, H., Lu, C., Kou, J. ve Xu, Z., 2017b, Photocatalysis of composite film PDMS-PMN-PT@ TiO_2 greatly improved via spatial electric field, *Applied Surface Science*, 403, 9-14.
- Deng, Y. ve Zhao, R., 2015, Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment, *Current Pollution Reports*, 1 (3), 167-176.
- Derikvandi, H. ve Nezamzadeh-Ejhieh, A., 2017, Increased photocatalytic activity of NiO and ZnO in photodegradation of a model drug aqueous solution: effect of coupling, supporting, particles size and calcination temperature, *Journal of Hazardous Materials*, 321, 629-638.
- Devi, K. S., Pinheiro, D. ve Reghunath, S., 2020, Water Purification Using Subnanostructured Photocatalysts, In: *Advanced Heterogeneous Catalysts Volume 2: Applications at the Single-Atom Scale*, Eds: ACS Publications, p. 189-225.
- Dharmaraj, N., Kim, C., Kim, K., Kim, H. ve Suh, E. K., 2006, Spectral studies of SnO_2 nanofibres prepared by electrospinning method, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 64 (1), 136-140.
- Dong, F., Wang, Z., Li, Y., Ho, W.-K. ve Lee, S., 2014, Immobilization of polymeric g- C_3N_4 on structured ceramic foam for efficient visible light photocatalytic air purification with real indoor illumination, *Environmental Science & Technology*, 48 (17), 10345-10353.
- Dursun, S., Kaya, I. C., Kalem, V. ve Akyildiz, H., 2018, UV/visible light active CuCrO_2 nanoparticle- SnO_2 nanofiber p-n heterostructured photocatalysts for photocatalytic applications, *Dalton Transactions*, 47 (41), 14662-14678.
- Dursun, S., Kaya, İ. C., Kocabaş, M., Akyildiz, H. ve Kalem, V., 2020, Visible light active heterostructured photocatalyst system based on CuO plate-like particles and SnO_2 nanofibers, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 17 (3), 1479-1489.

- Feng, Y., Ling, L., Wang, Y., Xu, Z., Cao, F., Li, H. ve Bian, Z., 2017, Engineering spherical lead zirconate titanate to explore the essence of piezocatalysis, *Nano Energy*, 40, 481-486.
- Feng, Y., Li, H., Ling, L., Yan, S., Pan, D., Ge, H., Li, H. ve Bian, Z., 2018, Enhanced photocatalytic degradation performance by fluid-induced piezoelectric field, *Environmental Science & Technology*, 52 (14), 7842-7848.
- Ferreira, M. A., da Silva, G. T., Lopes, O. F., Mastelaro, V. R., Ribeiro, C., Pires, M. J., Malagutti, A. R., Avansi Jr, W. ve Mourao, H. A., 2020, Fabrication of SrTiO₃/g-C₃N₄ heterostructures for visible light-induced photocatalysis, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 108, 104887.
- Fong, H., 2001, Electrospinning and the formation of nanofibers, *Structure Formation in Polymeric Fibers*.
- Flint, E. B. ve Suslick, K. S., 1991, The temperature of cavitation, *science*, 253 (5026), 1397-1399.
- Friedel, C., 1873, On a natural combination of iron and copper oxides, and on the reproduction of atacamite, *Sciences Academy*, 77, 211-214.
- 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.
- García-Tecedor, M., Maestre, D., Cremades, A. ve Piqueras, J., 2016, Growth and characterization of Cr doped SnO₂ microtubes with resonant cavity modes, *Journal of Materials Chemistry C*, 4 (24), 5709-5716.
- Gattu, K. P., Ghule, K., Kashale, A. A., Patil, V., Phase, D., Mane, R., Han, S.-H., Sharma, R. ve Ghule, A. V., 2015, Bio-green synthesis of Ni-doped tin oxide nanoparticles and its influence on gas sensing properties, *RSC Advances*, 5 (89), 72849-72856.
- Gergeroglu, H. ve Avci, H., 2017, Functional composite nanofibers derived from natural extract of *Satureja hortensis*, *Anadolu Üniversitesi Bilim Ve Teknoloji Dergisi A-Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik*, 18 (5), 908-918.
- Ghasemifard, M., Hosseini, S., Bagheri-Mohagheghi, M. ve Shahtahmasbi, N., 2009a, Structure comparison of PMN-PT and PMN-PZT nanocrystals prepared by gel-combustion method at optimized temperatures, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 41 (9), 1701-1706.
- Ghasemifard, M., Hosseini, S. ve Khorrami, G. H., 2009b, Synthesis and structure of PMN-PT ceramic nanopowder free from pyrochlore phase, *Ceramics International*, 35 (7), 2899-2905.

- Grätzel, M., 2011, Photoelectrochemical cells, In: *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*, Eds: World Scientific, p. 26-32.
- Greiner, A. ve Wendorff, J. H., 2008, Functional self-assembled nanofibers by electrospinning, *Self-Assembled Nanomaterials I*, 107-171.
- Guo, D., Shi, H., Qian, Y., Lv, M., Li, P., Su, Y., Liu, Q., Chen, K., Wang, S. ve Cui, C., 2017a, Fabrication of β -Ga₂O₃/ZnO heterojunction for solar-blind deep ultraviolet photodetection, *Semiconductor Science and Technology*, 32 (3), 03LT01.
- Guo, F., Shi, W., Wang, H., Han, M., Li, H., Huang, H., Liu, Y. ve Kang, Z., 2017b, Facile fabrication of a CoO/gC₃N₄ p-n heterojunction with enhanced photocatalytic activity and stability for tetracycline degradation under visible light, *Catalysis Science & Technology*, 7 (15), 3325-3331.
- Herrmann, J.-M., 1999, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today*, 53 (1), 115-129.
- Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C. ve Herrmann, J.-M., 2001, Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *Applied Catalysis B: Environmental*, 31 (2), 145-157.
- Hua, L., Ma, H. ve Zhang, L., 2013, Degradation process analysis of the azo dyes by catalytic wet air oxidation with catalyst CuO/ γ -Al₂O₃, *Chemosphere*, 90 (2), 143-149.
- Huang, G., Zhang, S., Xu, T. ve Zhu, Y., 2008, Fluorination of ZnWO₄ photocatalyst and influence on the degradation mechanism for 4-chlorophenol, *Environmental Science & Technology*, 42 (22), 8516-8521.
- Huang, H., Li, X., Wang, J., Dong, F., Chu, P. K., Zhang, T. ve Zhang, Y., 2015a, Anionic group self-doping as a promising strategy: band-gap engineering and multi-functional applications of high-performance CO₃₂-doped Bi₂O₂CO₃, *ACS Catalysis*, 5 (7), 4094-4103.
- Huang, H., Li, X., Wang, J., Dong, F., Chu, P. K., Zhang, T. ve Zhang, Y., 2015b, Anionic group self-doping as a promising strategy: band-gap engineering and multi-functional applications of high-performance CO₃₂ doped Bi₂O₂CO₃, *ACS Catalysis*, 5 (7), 4094-4103.
- Huang, H., Xiao, K., He, Y., Zhang, T., Dong, F., Du, X. ve Zhang, Y., 2016a, In situ assembly of BiOI/Bi₁₂O₁₇Cl₂ p-n junction: charge induced unique front-lateral surfaces coupling heterostructure with high exposure of BiOI {001} active facets for robust and nonselective photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 199, 75-86.

- Huang, H., Xiao, K., Liu, K., Yu, S. ve Zhang, Y., 2016b, In situ composition-transforming fabrication of BiOI/BiOIO₃ heterostructure: Semiconductor p-n junction and dominantly exposed reactive facets, *Crystal Growth & Design*, 16 (1), 221-228.
- Huang, H., Tu, S., Zeng, C., Zhang, T., Reshak, A. H. ve Zhang, Y., 2017, Macroscopic polarization enhancement promoting photo-and piezoelectric-induced charge separation and molecular oxygen activation, *Angewandte Chemie International Edition*, 56 (39), 11860-11864.
- 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.
- Ismail, M., Akhtar, K., Khan, M., Kamal, T., Khan, M. A., M Asiri, A., Seo, J. ve Khan, S. B., 2019, Pollution, toxicity and carcinogenicity of organic dyes and their catalytic bio-remediation, *Current Pharmaceutical Design*, 25 (34), 3645-3663.
- Jia, S., Su, Y., Zhang, B., Zhao, Z., Li, S., Zhang, Y., Li, P., Xu, M. ve Ren, R., 2019, Few-layer MoS₂ nanosheet-coated KNbO₃ nanowire heterostructures: piezo-photocatalytic effect enhanced hydrogen production and organic pollutant degradation, *Nanoscale*, 11 (16), 7690-7700.
- Jiang, R., Zhu, H. Y., Guan, Y. J., Fu, Y. Q., Xiao, L., Yuan, Q. Q. ve Jiang, S. T., 2011, Effective decolorization of azo dye utilizing SnO₂/CuO under simulated solar light irradiation, *Chemical Engineering & Technology*, 34 (2), 179-185.
- Kalem, V., Shih, W. Y. ve Shih, W.-H., 2018, Dielectric and piezoelectric properties of PMN-PT ceramics doped with strontium, *Ceramics International*, 44 (3), 2835-2842.
- Karlsson, S., Boixel, J., Pellegrin, Y., Blart, E., Becker, H.-C., Odobel, F. ve Hammarstrom, L., 2010, Accumulative charge separation inspired by photosynthesis, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (51), 17977-17979.
- Karthik, T. V. K., Olvera, M. D. I. L., Maldonado, A. ve Gomez Pozos, H., 2016, CO Gas sensing properties of pure and Cu-incorporated SnO₂ nanoparticles: A study of Cu-induced modifications, *Sensors*, 16 (8), 1283.
- Katz, E. A., 2020, Perovskite: Name Puzzle and German-Russian Odyssey of Discovery, *Helvetica Chimica Acta*, 103 (6), 2000061.
- Kawazoe, H., Yasukawa, M., Hyodo, H., Kurita, M., Yanagi, H. ve Hosono, H., 1997, p-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂, *Nature*, 389 (6654), 939-942.
- Kaya, I. C., Sevindik, M. A. ve Akyıldız, H., 2016, Characteristics of Fe-and Mg-doped CuCrO₂ nanocrystals prepared by hydrothermal synthesis, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27 (3), 2404-2411.

- Kaya, I. C., Akin, S., Akyildiz, H. ve Sonmezoglu, S., 2018, Highly efficient tandem photoelectrochemical solar cells using coumarin6 dye-sensitized CuCrO_2 delafossite oxide as photocathode, *Solar Energy*, 169, 196-205.
- Kaya, I. C., Kalem, V. ve Akyildiz, H., 2019, Hydrothermal synthesis of pseudocubic BaTiO_3 nanoparticles using TiO_2 nanofibers: Study on photocatalytic and dielectric properties, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 16 (4), 1557-1569.
- Kumar, A., Rout, L., Achary, L. S. K., Mohanty, A., Marpally, J., Chand, P. K. ve Dash, P., 2016, Design of binary SnO_2 - CuO nanocomposite for efficient photocatalytic degradation of malachite green dye, *AIP Conference Proceedings*, 020027.
- 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.
- Lacerda, A. M., Larrosa, I. ve Dunn, S., 2015, Plasmon enhanced visible light photocatalysis for TiO_2 supported Pd nanoparticles, *Nanoscale*, 7 (29), 12331-12335.
- Larrondo, L. ve St. John Manley, R., 1981, Electrostatic fiber spinning from polymer melts. I. Experimental observations on fiber formation and properties, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 19 (6), 909-920.
- Le Breton–Miller, I. ve Miller, D., 2013, Socioemotional wealth across the family firm life cycle: A commentary on “family business survival and the role of boards”, *Entrepreneurship Theory and Practice*, 37 (6), 1391-1397.
- Lewis, N. S., 2007, Toward cost-effective solar energy use, *science*, 315 (5813), 798-801.
- Li, C., Wei, W., Fang, S., Wang, H., Zhang, Y., Gui, Y. ve Chen, R., 2010, A novel CuO -nanotube/ SnO_2 composite as the anode material for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, 195 (9), 2939-2944.
- Li, H., Sang, Y., Chang, S., Huang, X., Zhang, Y., Yang, R., Jiang, H., Liu, H. ve Wang, Z. L., 2015, Enhanced ferroelectric-nanocrystal-based hybrid photocatalysis by ultrasonic-wave-generated piezophototronic effect, *Nano letters*, 15 (4), 2372-2379.
- Li, S., Zhao, Z., Zhao, J., Zhang, Z., Li, X. ve Zhang, J., 2020, Recent advances of ferro-, piezo-, and pyroelectric nanomaterials for catalytic applications, *ACS Applied Nano Materials*, 3 (2), 1063-1079.
- Li, L., Salvador, P. A. ve Rohrer, G. S., 2014, Photocatalysts with internal electric fields, *Nanoscale*, 6 (1), 24-42.

- 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.
- 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.
- Liu, F., Leung, Y. H., Djuricic, A. B., Ng, A. M. C. ve Chan, W. K., 2013, Native defects in ZnO:effect on dye adsorption and photocatalytic degradation, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (23), 12218-12228.
- 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.
- Liu, T., Wang, L., Lu, X., Fan, J., Cai, X., Gao, B., Miao, R., Wang, J. ve Lv, Y., 2017, Comparative study of the photocatalytic performance for the degradation of different dyes by ZnIn₂S₄: adsorption, active species, and pathways, *RSC Advances*, 7 (20), 12292-12300.
- Liu, X., Geng, D., Meng, H., Shang, P. ve Zhang, Z., 2008, Microwave-absorption properties of ZnO-coated iron nanocapsules, *Applied Physics Letters*, 92 (17), 173117.
- Lo, M.-K., Lee, S.-Y. ve Chang, K.-S., 2015, Study of ZnSnO₃-nanowire piezophotocatalyst using two-step hydrothermal synthesis, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (9), 5218-5224.
- 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.
- Low, J., Cheng, B., Yu, J. ve Jaroniec, M., 2016, Carbon-based two-dimensional layered materials for photocatalytic CO₂ reduction to solar fuels, *Energy Storage Materials*, 3, 24-35.
- Luo, L., Zhao, X. ve Luo, H., 2010, Single Crystal PZN-PT, PMN-PT, PSN-PT, and PIN-PT-Based Piezoelectric Materials, *Advanced Piezoelectric Materials*, 271-318.
- Luo, W., He, K., Xu, D., Li, C., Bai, X., Shuai, Y., Wu, C. ve Zhang, W., 2016, Reactive temperature and growth time effects on the morphology of PMN–PT nanorods by hydrothermal synthesis, *Journal of Alloys and Compounds*, 671, 122-126.
- Mahapatra, S. ve Shivashankar, S. A., 2003, Low-Pressure Metal–Organic Chemical Vapor Deposition of Transparent and p-Type Conducting CuCrO₂ Thin Films with High Conductivity, *Chemical Vapor Deposition*, 9 (5), 238-240.

- Marikutsa, A. V., Rumyantseva, M. N., Yashina, L. V. ve Gaskov, A. M., 2010, Role of surface hydroxyl groups in promoting room temperature CO sensing by Pd-modified nanocrystalline SnO₂, *Journal of Solid State Chemistry*, 183 (10), 2389-2399.
- Marquardt, M. A., Ashmore, N. A. ve Cann, D. P., 2006, Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure, *Thin Solid Films*, 496 (1), 146-156.
- Marschall, R., 2014, Semiconductor composites: strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity, *Advanced Functional Materials*, 24 (17), 2421-2440.
- 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.
- Michałowicz, J. ve Duda, W., 2007, Phenols Sources and Toxicity, *Polish Journal of Environmental Studies*, 16 (3).
- Mikami, K., Kido, Y., Akaishi, Y., Quitain, A. ve Kida, T., 2019, Synthesis of Cu₂O/CuO nanocrystals and their application to H₂S sensing, *Sensors*, 19 (1), 211.
- Mills, A. ve Le Hunte, S., 1997, An overview of semiconductor photocatalysis, *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 108 (1), 1-35.
- Minami, T., 2005, Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes, *Semiconductor Science and Technology*, 20 (4), S35.
- Nagarajan, R., Draeseke, A., Sleight, A. ve Tate, J., 2001, p-type conductivity in CuCr_{1-x}Mg_xO₂ films and powders, *Journal of Applied Physics*, 89 (12), 8022-8025.
- Nair, M., Guerrero, L., Arenas, O. L. ve Nair, P., 1999, Chemically deposited copper oxide thin films: structural, optical and electrical characteristics, *Applied Surface Science*, 150 (1-4), 143-151.
- Nandy, S., Banerjee, A., Fortunato, E. ve Martins, R., 2013, A review on Cu₂O and Cu-based p-type semiconducting transparent oxide materials: promising candidates for new generation oxide based electronics, *Reviews in Advanced Sciences and Engineering*, 2 (4), 273-304.
- Narayanan, R. ve El-Sayed, M. A., 2005, Catalysis with transition metal nanoparticles in colloidal solution: nanoparticle shape dependence and stability, ACS Publications.

- Naya, S.-i., Kume, T., Okumura, N. ve Tada, H., 2015, A bi-overlayer type plasmonic photocatalyst consisting of mesoporous Au/TiO₂ and CuO/SnO₂ films separately coated on FTO, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (27), 18004-18010.
- 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.
- 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.
- Panthi, G., Park, M., Kim, H.-Y., Lee, S.-Y. ve Park, S.-J., 2015, Electrospun ZnO hybrid nanofibers for photodegradation of wastewater containing organic dyes: A review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 26-35.
- Papić, S., Koprivanac, N., Božić, A. L. ve Meteš, A., 2004, Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al (III) coagulation/carbon adsorption process, *Dyes and Pigments*, 62 (3), 291-298.
- Park, J.-Y., Zhao, X. G. ve Gu, H.-B., 2015, Synthesis and characterization of SnO₂ nanostructure using Bombyx mori (L.) silkworm cocoon as biomass template for photocatalytic reaction, *Materials Letters*, 141, 187-190.
- Park, S.-E. ve Shrout, T. R., 1997, Characteristics of relaxor-based piezoelectric single crystals for ultrasonic transducers, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 44 (5), 1140-1147.
- Patterson, A., 1939, The Scherrer formula for X-ray particle size determination, *Physical Review*, 56 (10), 978.
- Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G., Dunlop, P. S., Hamilton, J. W., Byrne, J. A. ve O'shea, K., 2012, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 331-349.
- 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.
- 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.
- Qin, S., Xin, F., Liu, Y., Yin, X. ve Ma, W., 2011, Photocatalytic reduction of CO₂ in methanol to methyl formate over CuO-TiO₂ composite catalysts, *Journal of Colloid and Interface Science*, 356 (1), 257-261.

- Rahman, M., Ahammad, A., Jin, J.-H., Ahn, S. J. ve Lee, J.-J., 2010, A comprehensive review of glucose biosensors based on nanostructured metal-oxides, *Sensors*, 10 (5), 4855-4886.
- Raizada, P., Sudhaik, A., Patial, S., Hasija, V., Khan, A. A. P., Singh, P., Gautam, S., Kaur, M. ve Nguyen, V.-H., 2020, Engineering nanostructures of CuO-based photocatalysts for water treatment: current progress and future challenges, *Arabian Journal of Chemistry*, 13 (11), 8424-8457.
- Reddy, K. R., Karthik, K., Prasad, S. B., Soni, S. K., Jeong, H. M. ve Raghu, A. V., 2016, Enhanced photocatalytic activity of nanostructured titanium dioxide/polyaniline hybrid photocatalysts, *Polyhedron*, 120, 169-174.
- Reneker, D. H. ve Yarin, A. L., 2008, Electrospinning jets and polymer nanofibers, *Polymer*, 49 (10), 2387-2425.
- Ritter, J. R. ve Welch, I., 2002, A review of IPO activity, pricing, and allocations, *The Journal of Finance*, 57 (4), 1795-1828.
- Santra, S., Das, N. ve Chattopadhyay, K., 2013, Wide band gap p-type nanocrystalline CuBO₂ as a novel UV photocatalyst, *Materials Research Bulletin*, 48 (7), 2669-2677.
- Selleswari, D., Meena, P. ve Mangalaraj, D., 2019, Design of CuO/SnO₂ heterojunction photocatalyst with enhanced UV light-driven photocatalytic activity on congo-red and malachite green dyes, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 16 (6), 1291-1300.
- Senthilkumar, V., Kim, Y. S., Chandrasekaran, S., Rajagopalan, B., Kim, E. J. ve Chung, J. S., 2015, Comparative supercapacitance performance of CuO nanostructures for energy storage device applications, *RSC Advances*, 5 (26), 20545-20553.
- Shannon, R. D., Prewitt, C. T. ve Rogers, D. B., 1971, Chemistry of noble metal oxides. II. Crystal structures of platinum cobalt dioxide, palladium cobalt dioxide, copper iron dioxide, and silver iron dioxide, *Inorganic Chemistry*, 10 (4), 719-723.
- Sharma, A. ve Lee, B.-K., 2016, Integrated ternary nanocomposite of TiO₂/NiO/reduced graphene oxide as a visible light photocatalyst for efficient degradation of o-chlorophenol, *Journal of Environmental Management*, 181, 563-573.
- Sharma, A. ve Lee, B.-K., 2017, Photocatalytic reduction of carbon dioxide to methanol using nickel-loaded TiO₂ supported on activated carbon fiber, *Catalysis Today*, 298, 158-167.
- Shi, F., 2012, Ceramic Coatings: Applications in Engineering, BoD—Books on Demand.

- Shifu, C., Sujuan, Z., Wei, L. ve Wei, Z., 2008, Preparation and activity evaluation of p-n junction photocatalyst NiO/TiO₂, *Journal of Hazardous Materials*, 155 (1-2), 320-326.
- Shin, Y., Hohman, M., Brenner, M. P. ve Rutledge, G., 2001, Electrospinning: A whipping fluid jet generates submicron polymer fibers, *Applied Physics Letters*, 78 (8), 1149-1151.
- Singh-Bhalla, G., Bell, C., Ravichandran, J., Siemons, W., Hikita, Y., Salahuddin, S., Hebard, A. F., Hwang, H. Y. ve Ramesh, R., 2011, Built-in and induced polarization across LaAlO₃/SrTiO₃ heterojunctions, *Nature Physics*, 7 (1), 80-86.
- Sinnarasa, I., Thimont, Y., Presmanes, L., Barnabé, A. ve Tailhades, P., 2017, Thermoelectric and transport properties of Delafossite CuCrO₂:Mg thin films prepared by RF magnetron sputtering, *Nanomaterials*, 7 (7), 157.
- Soltan, W. B., Lassoued, M. S., Ammar, S. ve Toupance, T., 2017, Vanadium doped SnO₂ nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28 (21), 15826-15834.
- Song, J. E., Lee, D. K., Kim, Y. H. ve Kang, Y. S., 2006, Preparation of water dispersed indium tin oxide sol solution, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 444 (1), 247-255.
- Soon, A., Todorova, M., Delley, B. ve Stampfl, C., 2007, Thermodynamic stability and structure of copper oxide surfaces: A first-principles investigation, *Physical Review B*, 75 (12), 125420.
- Sopyan, I., Watanabe, M., Murasawa, S., Hashimoto, K. ve Fujishima, A., 1996, An efficient TiO₂ thin-film photocatalyst: photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 98 (1-2), 79-86.
- 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.
- Srinivasan, N. ve Bandyopadhyaya, R., 2016, Sn_xTi_{1-x}O₂ solid-solution-nanoparticle embedded mesoporous silica (SBA-15) hybrid as an engineered photocatalyst with enhanced activity, *Faraday Discussions*, 186, 353-370.
- Starr, M. B., Shi, J. ve Wang, X., 2012, Piezopotential-driven redox reactions at the surface of piezoelectric materials, *Angewandte Chemie International Edition*, 51 (24), 5962-5966.
- Stevanović, V., Lany, S., Ginley, D. S., Tumas, W. ve Zunger, A., 2014, Assessing capability of semiconductors to split water using ionization potentials and

- electron affinities only, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (8), 3706-3714.
- Sui, X., Liu, Y., Shao, C., Liu, Y. ve Xu, C., 2006, Structural and photoluminescent properties of ZnO hexagonal nanoprisms synthesized by microemulsion with polyvinyl pyrrolidone served as surfactant and passivant, *Chemical Physics Letters*, 424 (4-6), 340-344.
- Sun, S., Zhang, X., Cui, J., Yang, Q. ve Liang, S., 2019, Tuning Interfacial Cu-O Atomic Structures for Enhanced Catalytic Applications, *Chemistry–An Asian Journal*, 14 (17), 2912-2924.
- Taylor, H. N., 2010, Synthesis and characterization of complex perovskite solid solutions, *Department of Chemistry-Simon Fraser University*.
- Tauc, J., Grigorovici, R. ve Vancu, A., 1966, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *Physica Status Solidi (b)*, 15 (2), 627-637.
- 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.
- Thirumalairajan, S., Mastelaro, V. R. ve Escanhoela Jr, C. A., 2014, In-depth understanding of the relation between CuAlO₂ particle size and morphology for ozone gas sensor detection at a nanoscale level, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (23), 21739-21749.
- Thompson, T. L. ve Yates, J. T., 2006, Surface science studies of the photoactivation of TiO₂ new photochemical processes, *Chemical Reviews*, 106 (10), 4428-4453.
- Tong, H., Ouyang, S., Bi, Y., Umezawa, N., Oshikiri, M. ve Ye, J., 2012, Nano-photocatalytic materials: possibilities and challenges, *Advanced Materials*, 24 (2), 229-251.
- Transparency, 2018, Transparency Market Research, <http://www.transparencymarketresearch.com/nanofibers-technologies.html>, erişim tarihi: 12.04.2021
- Umadevi, M. ve Christy, A. J., 2013, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of CuO nanoflowers, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 109, 133-137.
- Uslu, E., Gavgali, M., Erdal, M. O., Yazman, Ş. ve Gemi, L., 2021, Determination of mechanical properties of polymer matrix composites reinforced with electrospinning N66, PAN, PVA and PVC nanofibers: A comparative study, *Materials Today Communications*, 26, 101939.
- Vadivel, S. ve Rajarajan, G., 2015, Influence of Cu doping on structural, optical and photocatalytic activity of SnO₂ nanostructure thin films, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26 (8), 5863-5870.

- Vaseem, M., Umar, A., Hahn, Y., Kim, D., Lee, K., Jang, J. ve Lee, J. S., 2008a, Flower-shaped CuO nanostructures: structural, photocatalytic and XANES studies, *Catalysis Communications*, 10 (1), 11-16.
- Vaseem, M., Umar, A., Kim, S. H. ve Hahn, Y.-B., 2008b, Low-temperature synthesis of flower-shaped CuO nanostructures by solution process: formation mechanism and structural properties, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (15), 5729-5735.
- Vattikuti, S. P., 2018, Heterostructured nanomaterials: latest trends in formation of inorganic heterostructures, In: *Synthesis of inorganic nanomaterials*, Eds: Elsevier, p. 89-120.
- Verma, A. K., Dash, R. R. ve Bhunia, P., 2012, A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters, *Journal of Environmental Management*, 93 (1), 154-168.
- Vuong, D. D., Hien, V. X., Trung, K. Q. ve Chien, N. D., 2011, Synthesis of SnO₂ micro-spheres, nano-rods and nano-flowers via simple hydrothermal route, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 44 (2), 345-349.
- Wakiya, N., Kim, B.-H., Shinozaki, K. ve MIZUTANI, N., 1994, Composition range of cubic pyrochlore type compound in lead-magnesium-niobium-oxygen system, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 102 (1186), 612-615.
- Walsh, A., Da Silva, J. L. ve Wei, S.-H., 2008, Origins of band-gap renormalization in degenerately doped semiconductors, *Physical Review B*, 78 (7), 075211.
- Wang, J., Zheng, P., Li, D., Deng, Z., Dong, W., Tao, R. ve Fang, X., 2011a, Preparation of delafossite-type CuCrO₂ films by sol-gel method, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (18), 5715-5719.
- Wang, K., Zhang, W., Lou, F., Wei, T., Qian, Z. ve Guo, W., 2018a, Preparation of electrospun heterostructured hollow SnO₂/CuO nanofibers and their enhanced visible light photocatalytic performance, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 22 (8), 2413-2423.
- Wang, L., Liu, S., Gao, G., Pang, Y., Yin, X., Feng, X., Zhu, L., Bai, Y., Chen, L. ve Xiao, T., 2018b, Ultrathin piezotronic transistors with 2 nm channel lengths, *ACS Nano*, 12 (5), 4903-4908.
- Wang, M., Wang, B., Huang, F. ve Lin, Z., 2019, Enabling PIEZOpotential in PIEZOElectric semiconductors for enhanced catalytic activities, *Angewandte Chemie International Edition*, 58 (23), 7526-7536.
- Wang, S., Hsiao, C., Chang, S.-J., Lam, K., Wen, K., Hung, S., Young, S. ve Huang, B., 2011b, A CuO nanowire infrared photodetector, *Sensors and Actuators A: Physical*, 171 (2), 207-211.

- Wang, X., 2012, Piezoelectric nanogenerators-Harvesting ambient mechanical energy at the nanometer scale, *Nano Energy*, 1 (1), 13-24.
- Wang, X., Li, Z., Shi, J. ve Yu, Y., 2014, One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: nanowires, nanorods, and nanobelts, *Chemical Reviews*, 114 (19), 9346-9384.
- Williams, O. L., 2007, A theoretical study of charge confinement in quantum dots: Modelling the SnO₂ charge writing process, Swansea University (United Kingdom).
- Wu, J. M., Sun, Y.-G., Chang, W.-E. ve Lee, J.-T., 2018, Piezoelectricity induced water splitting and formation of hydroxyl radical from active edge sites of MoS₂ nanoflowers, *Nano Energy*, 46, 372-382.
- Wu, W., Wang, L., Yu, R., Liu, Y., Wei, S. H., Hone, J. ve Wang, Z. L., 2016, Piezophototronic effect in single-atomic-layer MoS₂ for strain-gated flexible optoelectronics, *Advanced Materials*, 28 (38), 8463-8468.
- Xia, H., Zhang, H. ve Xiao, D., 2007a, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of CuO-SnO₂ nanocomposite oxide photocatalyst, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 10 (2), 405-410.
- Xia, H.-l., Zhuang, H.-s., Zhang, T. ve Xiao, D., 2007b, Photocatalytic degradation of Acid Blue 62 over CuO-SnO₂ nanocomposite photocatalyst under simulated sunlight, *Journal of Environmental Sciences*, 19 (9), 1141-1145.
- Xiao, H. M., Fu, S. Y., Zhu, L. P., Li, Y. Q. ve Yang, G., 2007, Controlled synthesis and characterization of CuO nanostructures through a facile hydrothermal route in the presence of sodium citrate, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2007 (14), 1966-1971.
- Xie, G., Zhang, K., Guo, B., Liu, Q., Fang, L. ve Gong, J. R., 2013, Graphene-based materials for hydrogen generation from light-driven water splitting, *Advanced Materials*, 25 (28), 3820-3839.
- Xiong, D., Chang, H., Zhang, Q., Tian, S., Liu, B. ve Zhao, X., 2015, Preparation and characterization of CuCrO₂/TiO₂ heterostructure photocatalyst with enhanced photocatalytic activity, *Applied Surface Science*, 347, 747-754.
- Xu, C., Jiang, Y., Yi, D., Sun, S. ve Yu, Z., 2012, Environment-dependent surface structures and stabilities of SnO₂ from the first principles, *Journal of Applied Physics*, 111 (6), 063504.
- Xu, S., Yeh, Y.-w., Poirier, G., McAlpine, M. C., Register, R. A. ve Yao, N., 2013, Flexible piezoelectric PMN-PT nanowire-based nanocomposite and device, *Nano Letters*, 13 (6), 2393-2398.

- Xu, Y. ve Schoonen, M. A., 2000, The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals, *American Mineralogist*, 85 (3-4), 543-556.
- Xue, J., Wu, T., Dai, Y. ve Xia, Y., 2019, Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications, *Chemical Reviews*, 119 (8), 5298-5415.
- Xue, X., Zang, W., Deng, P., Wang, Q., Xing, L., Zhang, Y. ve Wang, Z. L., 2015, Piezo-potential enhanced photocatalytic degradation of organic dye using ZnO nanowires, *Nano Energy*, 13, 414-422.
- Yaacobi-Gross, N., Soreni-Harari, M., Zimin, M., Kababya, S., Schmidt, A. ve Tessler, N., 2011, Molecular control of quantum-dot internal electric field and its application to CdSe-based solar cells, *Nature Materials*, 10 (12), 974-979.
- Yadav, A. K., Malik, H. ve Chandel, S., 2014, Selection of most relevant input parameters using WEKA for artificial neural network based solar radiation prediction models, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 509-519.
- 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.
- Yanagi, H., Kawazoe, H., Kudo, A., Yasukawa, M. ve Hosono, H., 2000, Chemical design and thin film preparation of p-type conductive transparent oxides, *Journal of electroceramics*, 4 (2-3), 407-414.
- Ye, Z.G., 1998, Relaxor ferroelectric complex perovskites: Structure, properties and phase transitions, *Oxides*, 155 (1), 81-122.
- You, J., Dou, L., Yoshimura, K., Kato, T., Ohya, K., Moriarty, T., Emery, K., Chen, C.-C., Gao, J. ve Li, G., 2013, A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency, *Nature Communications*, 4 (1), 1-10.
- Yu, J., Zhuang, S., Xu, X., Zhu, W., Feng, B. ve Hu, J., 2015, Photogenerated electron reservoir in hetero-p-n CuO-ZnO nanocomposite device for visible-light-driven photocatalytic reduction of aqueous Cr (VI), *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (3), 1199-1207.
- Yu, M., Draskovic, T. I. ve Wu, Y., 2014, Cu (I)-based delafossite compounds as photocathodes in p-type dye-sensitized solar cells, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (11), 5026-5033.
- Zedan, A. F., Allam, N. K. ve AlQaradawi, S. Y., 2017, A study of low-temperature CO oxidation over mesoporous CuO-TiO₂ nanotube catalysts, *Catalysts*, 7 (5), 129.
- Zhang, G., Han, X., Bian, W., Zhan, J. ve Ma, X., 2016, Facile synthesis and high formaldehyde-sensing performance of NiO-SnO₂ hybrid nanospheres, *RSC Advances*, 6 (5), 3919-3926.

- 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.
- Zhang, Q., Zhang, K., Xu, D., Yang, G., Huang, H., Nie, F., Liu, C. ve Yang, S., 2014, CuO nanostructures: synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications, *Progress in Materials Science*, 60, 208-337.
- Zhang, S., Liu, C., Luan, Z., Peng, X., Ren, H. ve Wang, J., 2008, Arsenate removal from aqueous solutions using modified red mud, *Journal of Hazardous Materials*, 152 (2), 486-492.
- Zhang, S. ve Li, F., 2012, High performance ferroelectric relaxor-PbTiO₃ single crystals: Status and perspective, *Journal of Applied Physics*, 111 (3), 2.
- Zhang, X., Wang, G., Liu, X., Wu, J., Li, M., Gu, J., Liu, H. ve Fang, B., 2008, Different CuO nanostructures: synthesis, characterization, and applications for glucose sensors, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (43), 16845-16849.
- Zhang, X., Shi, W., Zhu, J., Kharistal, D. J., Zhao, W., Lalia, B. S., Hng, H. H. ve Yan, Q., 2011, High-power and high-energy-density flexible pseudocapacitor electrodes made from porous CuO nanobelts and single-walled carbon nanotubes, *ACS Nano*, 5 (3), 2013-2019.
- Zhang, Z., Shao, C., Li, X., Wang, C., Zhang, M. ve Liu, Y., 2010, Electrospun nanofibers of p-type NiO/n-type ZnO heterojunctions with enhanced photocatalytic activity, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2 (10), 2915-2923.
- Zheng, X.-J., Wei, Y.-J., Wei, L.-F., Xie, B. ve Wei, M.-B., 2010, Photocatalytic H₂ production from acetic acid solution over CuO/SnO₂ nanocomposites under UV irradiation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (21), 11709-11718.
- 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.
- Zhao, W., Jin, Y., Gao, C., Gu, W., Jin, Z., Lei, Y. ve Liao, L., 2014, A simple method for fabricating p-n junction photocatalyst CuFe₂O₄/Bi₄Ti₃O₁₂ and its photocatalytic activity, *Materials Chemistry and Physics*, 143 (3), 952-962.
- Zhao, W., Feng, Y., Huang, H., Zhou, P., Li, J., Zhang, L., Dai, B., Xu, J., Zhu, F. ve Sheng, N., 2019, A novel Z-scheme Ag₃VO₄/BiVO₄ heterojunction photocatalyst: study on the excellent photocatalytic performance and photocatalytic mechanism, *Applied Catalysis B: Environmental*, 245, 448-458.
- Zhou, H. ve Smith, D. W., 2001, Advanced technologies in water and wastewater treatment, *Canadian Journal of Civil Engineering*, 28 (S1), 49-66.

Zhou, H., Xiao, C., Yang, Z. ve Du, Y., 2020, 3D structured materials and devices for artificial photosynthesis, *Nanotechnology*, 31 (28), 282001.

