




**T.C.**

**SELÇUK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# SnO NANOPARTİKÜLLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve FOTOKATALİTİK AKTİVİTESİNİN İNCELENMESİ

**Muhammet SARIBEL**

**YÜKSEK LİSANS**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalını**

**Temmuz-2017**
**KONYA**
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Muhammet SARIBEL tarafından hazırlanan "SnO Nanopartiküllerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi" adlı tez çalışması 17/07/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

| **Jüri Üyeleri** | **İmza** |
|---|---|
| **Başkan, Danışman**<br>Prof. Dr. Handan KAMIŞ | ..... |
| **Üye**<br>Yrd. Doç. Dr. Yasin Ramazan EKER | ..... |
| **Üye**<br>Yrd. Doç. Dr. Serpil EDEBALİ | ..... |

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mustafa YILMAZ
FBE Müdürü

Bu tez çalışması S. Ü. BAP koordinatörlüğü tarafından 17201006 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.

Muhammet SARIBEL

Tarih: 17.07.2017

# ÖZET

## YÜKSEK LİSANS

## SnO NANOPARTİKÜLLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve FOTOKATALİTİK AKTİVİTESİNİN İNCELENMESİ

**Muhammet SARIBEL**

**Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**
**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Handan KAMIŞ**

**2017, 60 Sayfa**

**Jüri**
**Prof. Dr. Handan KAMIŞ**
**Yrd. Doç. Dr. Yasin Ramazan EKER**
**Yrd. Doç. Dr. Serpil EDEBALİ**

Nanoyapıdaki metal oksitler çok iyi mekanik, optik, manyetik ve fiziksel özelliklere sahip olduklarından dolayı son zamanlarda çok fazla ilgi çekmektedirler. Bu metal oksitler arasında geniş bir bant aralığına sahip Kalay oksit (SnO) parçacıkları (Eg= 2,7-3,2 eV) katalizör, güneş hücreleri, lityum iyon bataryaları için elektrot malzemesi olarak sıklıkla kullanılan bir metal oksittir. Nanoyapıdaki metal oksitlerin sentez parametreleri değiştirilerek morfolojik yapısı, partikül boyutu ve kristal özellikleri rahatlıkla kontrol edilebilir.

Bu çalışmada, SnO nanopartiküllerinin ilk kez TX-100 sürfaktantı varlığında, farklı $Sn^{2+}$:TX-100 oranlarında hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenmesi, karakterizasyonu ve fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında, SnO nanopartikülleri farklı $Sn^{2+}$:TX-100 oranlarında hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenmiş ve elde edilen SnO partiküllerinin yapısal karakterizasyonu için X-ışınları Difraktometrisi (XRD) ve X ışını Fotoelektron Spektrometresi (XPS), morfolojik yapısı için Geçirimli Elektron Mikroskopu (TEM) ve Taramalı Elektron mikroskopu (SEM) yöntemi, termal kararlığı için Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ve spektroskopik karakterizayonu için UV Difüz Reflaktans Spektroskopisi ve UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise, sentezlenen SnO nanopartiküllerinin, UV ışık altında ve doğal güneş ışığı altında tekstil sektöründe kullanılan Rodamin B ve Metilen Mavisi boyasının renginin gideriminde fotokatalizör olarak ilk kez kullanılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** fotokataliz, metilen mavisi, rodamin b, SnO, yarı iletken fotokatalizör.

# ABSTRACT

## MS THESIS

## SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITIES OF SnO NANOPARTICLES

**Muhammet SARIBEL**

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY**
**THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE**
**IN CHEMICAL ENGINEERING**

**Advisor: Prof. Dr. Handan KAMIŞ**

**2017, 60 Pages**

**Jury**
**Advisor Prof. Dr. Handan KAMIŞ**
**Asst.Prof.Dr. Yasin Ramazan EKER**
**Asst.Prof.Dr. Serpil EDEBALİ**

Recently metal oxides nanostructures have attracted much interest because they have very good mechanical, optical, magnetic and physical properties. SnO particles, which have a wide gap band (Eg= 2,7-3,2 eV) among these metal oxides, are a metal oxide frequently used in the electrode material applications for catalysts, solar cells, lithium ion batteries. Changing synthesis parameters of metal oxides nanostructure can be controlled easily in terms of the morphology, particle size and crystalline properties

In this study, for the first time in the presence of TX-100 surfactant SnO nanoparticles, different rates of $Sn^{2+}$:TX-100 were aimed to be synthesized by hydrothermal method.

In the first part of the study, different rates $Sn^{2+}$:TX-100 were synthesized by hydrothermal synthesis and morphology of synthesized nanoparticles were investigated. Morphological and chemical structural of SnO is aimed to examine with different methods such as by using X-ray Diffraction (XRD), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Transmission Electron Microscopy (TEM), scanning electron microscope (SEM), Differential Scanning Calorimetry (DSC), UV diffuse reflectance spectroscopy and UV-Vis absorption spectroscopy.

In the second part of the study, SnO nanoparticles were used for the first time as photocatalyst under UV light and natural sunlight for the removal of Rhodamin B and Metylen Blue dyes used in the textile industry.

**Keywords:** photocatalysis, methylene blue, rhodamine B, SnO, semiconductor photocatalyst.

# ÖNSÖZ

Engin bilgileriyle lisans ve yüksek lisans eğitimimde çalışmalarımı yönlendiren, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek gelişmeme katkıda bulunan akademik danışman hocam sayın Prof. Dr. Handan KAMIŞ'a,

Laboratuvar çalışmalarım ve üniversite hayatım boyunca yardımlarını esirgemeyen Sayın Uzm. Bircan HASPULAT hocama,

Yalnızca bu çalışma boyunca değil, tüm hayatım boyunca bana destek olan ve bugünlere gelmemi sağlayan babam Ferit SARIBEL'e, annem Sariye SARIBEL'e, abilerim Yusuf SARIBEL, Yasin SARIBEL ve Yunus SARIBEL'e,

Çalışmalarım boyunca gösterdiği sabır ve fedakârlıkla gücümü artırıp beni gönülden destekleyen Merve AKPINAR'a,

Laboratuvar çalışmalarımızda ve bölümümüz adına yapılan bütün organizasyonlarında beraber yol katettiğimiz Harun ÖRÜN ve Büşra ERKAN'a,

Ayrıca katkılarından dolayı Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (17201006 no'lu proje) ve Tübitak'a (113Z656 no'lu proje) en içten duygularla teşekkür ederim.

Muhammet SARIBEL
KONYA-2017

# İÇİNDEKİLER

**ÖZET** ..... **iv**

**ABSTRACT** ..... **v**

**ÖNSÖZ** ..... **vi**

**İÇİNDEKİLER** ..... **vii**

**SİMGELER VE KISALTMALAR** ..... **ix**

**1. GİRİŞ** ..... **1**

**2. KAYNAK ARAŞTIRMASI** ..... **5**

**3. GENEL BİLGİLER** ..... **8**

3.1. Nanoparçacıklar ..... 8
3.2. Metal Oksit Nanoparçacıkların Sentez Yöntemleri ..... 9
3.2.1. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) ..... 10
3.2.2. Sol jel metodu ..... 11
3.2.3. Elektrospinning (Elektro eğirme) ..... 12
3.2.4. Hidrotermal sentez ..... 13
3.2.5. Sonokimyasal metod ..... 14
3.3. Fotokatalizör ..... 14
3.3.1. Homojen ve heterojen fotokatalizörler ..... 15
3.3.2. Fotokatalitik aktiviteyi etkileyen faktörler ..... 17
3.3.3. SnO metal oksit nanoparçacıklarının özellikleri ve uygulama alanları ..... 21

**4. MATERYAL VE YÖNTEM** ..... **22**

4.1. Kimyasal Maddeler ..... 22
4.2. Deneysel Cihaz, Araç ve Gereçler ..... 22
4.3. Kullanılan Deneysel Yöntemler ..... 25
4.3.1. XPS spektroskopisi ..... 25
4.3.2. XRD spektroskopisi ..... 26
4.3.3. SEM ..... 29
4.3.4. DRS ..... 30
4.3.5. FT-IR Spektroskopisi ..... 30
4.3.6. DSC yöntemi ..... 31
4.3.7. TEM ..... 31
4.4. Yöntem ..... 33
4.4.1. SnO nanotaneciklerinin sentezi ..... 33
4.4.2. Fotokatalitik Aktivitenin İncelenmesi ..... 33

**5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA** ..... **35**

5.1. SnO Nanotaneciklerinin Karakterizasyonu ..... 35
5.1.1. SnO nanotaneciklerinin XPS spektroskopi yöntemi ile incelenmesi ..... 35

5.1.2. SnO nanotaneciklerinin XRD spektroskopisi yöntemi ile incelenmesi.....36
5.1.3. SnO nanotaneciklerinin SEM yöntemi ile incelenmesi .....37
5.1.4. SnO nanotaneciklerinin DRS yöntemi ile incelenmesi.....39
5.1.5. SnO nanotaneciklerinin FT-IR spektroskopisi yöntemi ile incelenmesi.....42
5.1.6. SnO nanotaneciklerinin DSC yöntemi ile incelenmesi.....42
5.1.7. SnO nanotaneciğinin TEM yöntemi ile incelenmesi .....44
5.1.8. SnO nanotaneciğinin PL yöntemi ile incelenmesi.....45
5.2. SnO Nanotaneciklerinin Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi.....46
5.3. SnO Fotokatalitik Aktivitesi İçin Olası Mekanizma .....53

**6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....54**

**KAYNAKLAR .....56**

**ÖZGEÇMİŞ.....59**

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

$h_{DB}^{+}$ : Yarı iletkenin değerlik bandında meydana gelen (+) yüklü boşluklar
$e_{İB}^{-}$ : Yarı iletkenin iletkenlik bandında meydana gelen yükler
$E_g$ : Bant boşluğu enerjisi

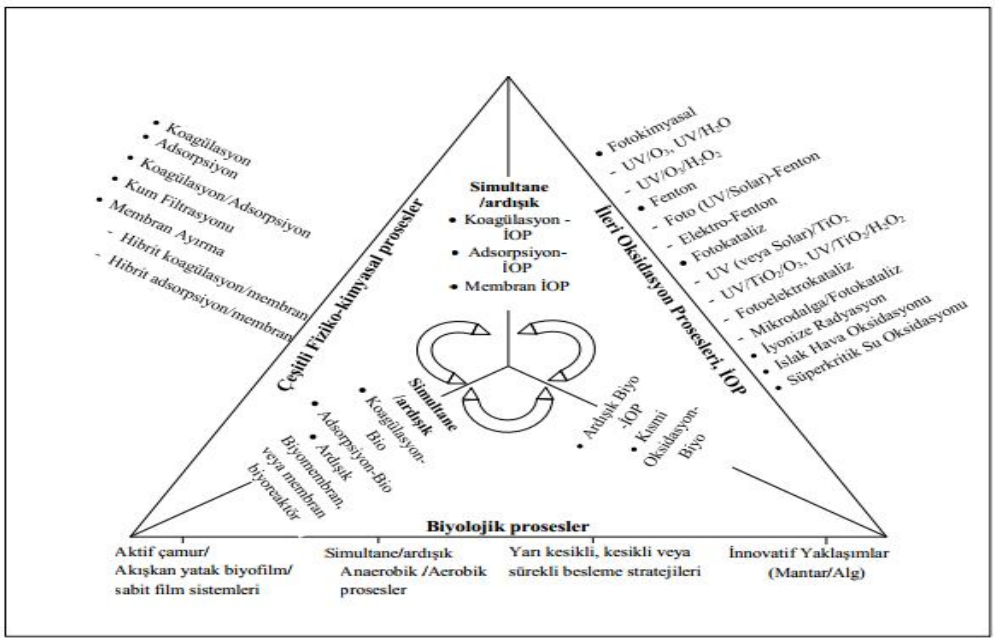
### Kısaltmalar

İOP : İleri oksidasyon prosesleri
FT-IR : Fourier transform infrared spektroskopisi
DSC : Diferansiyel taramalı kalorimetri
XRD : X-Işını difraksiyon spektroskopisi
SEM : Taramalı elektron mikroskobu
TEM : Geçirimli elektron mikroskobu
DRS : Diffüz reflektans spektroskopisi
XPS : X-ışını fotoelektron spektroskopisi
PL : Fotolüminesans spektroskopisi
SAED : Seçimli alan elektron kırınımı
MM : Metilen mavisi
Rdb : Rodamin B

# 1. GİRİŞ

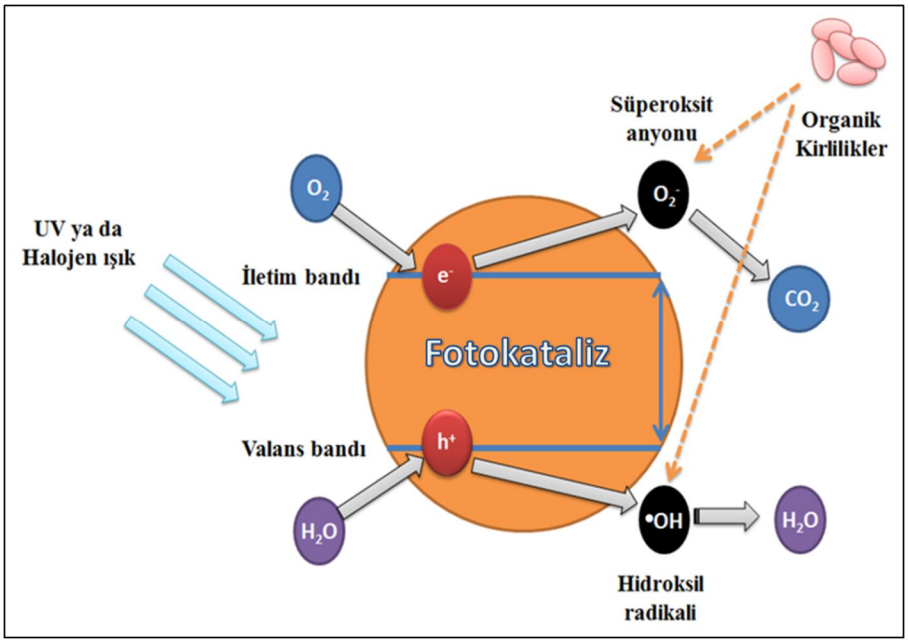
Tekstil sektörü, ihracat, istihdam ve gelir potansiyeli bakımından Türkiye ekonomisinin kalkınmasındaki başlıca lokomotiflerinden birisidir. Tekstil sektörünün ülkemizin ekonomisindeki yerinin yanında, suyun yoğun olarak kullanıldığı sektör olması nedeniyle de çevresel kaygıların odağında olma özelliği taşımaktadır. Bu yüzden Çevre Bakanlığı'nın Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde yürürlüğe giren veya girecek olan ilgili kararlardan etkilenecek kuruluşların başında da tekstil sektörü gelmektedir. Tekstil sektöründe su, üretim esnasında yoğun olarak kullanılmakta ve buna bağlı olarak atık su miktarı da değişkenlik göstermektedir. Yardımcı kimyasal maddeler, yüksek miktarda organik ve inorganik formda boyar maddeler içeren atık sular ön terbiye, haşıl sökme, pişirme, ağartma, nötralizasyon, basma, boyama ve bitirme işlemleri sonucunda oluşmaktadır. Boyama ve bitirme işlemlerinin sonucunda oluşan organik kirlilikler toplam kirliliğin yaklaşık %25-30'unu oluşturmaktadır. Boyama ünitesinde kullanılan çeşitli organik ve inorganik formda boyar maddelerden kaynaklı atık sular ise bu rakamın büyük bir çoğunluğunu oluşturmaktadır. Göl ve nehirlere arıtılmadan deşarj edilen bu atık sular, çevre kirliliğine neden olduğu gibi, ekosisteme kanserojenik ve mutajenik etkisinden dolayı ciddi derecede tehdit oluşturmaktadır. Ayrıca kirlilikler ve boyar maddeler kararlı yapıda olmasından dolayı, biyolojik olarak da parçalanamamaktadır. Oluşan bu kirliliklerin bilinen biyolojik arıtım prosesleri ile uzaklaştırılması da pek mümkün değildir. Bu kapsamda organik ve inorganik boyar madde içeren tekstil atık sularının renk giderim prosesleri ve arıtılan suların tekrar kullanılması her geçen gün ekolojik ve ekonomik önem arz etmektedir.

Günümüze kadar atık sulardan boyar maddelerin uzaklaştırılması için kullanılmış ve halen de kullanılmakta olan çeşitli arıtım proseslerinin birbirlerine göre avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır (Şekil 1.1.). Flokülasyon, arıtım için kısmen etkili olsa da; miktarsal değildir. Çünkü atık su içerisinde ayrılan kısım başlangıç içeriğinin bir bölümünü oluşturmaktadır. Ayrıca flokülasyon sonucu çöktürülen materyal ortamda ikincil bir kirliliğe neden olmakta ve atılmak zorundadır. Bu işlem ise zahmetli ve masraflı olmaktadır. Ayrıca kullanılan diğer bir yöntem kimyasal oksidasyon yöntemidir. Kimyasal oksidasyon yönteminde ise atık sulara başka zehirli kirleticiler ilave edildiği gibi bu işlemin uygulanması da oldukça zordur. Ozonlama yöntemi de çok büyük enerji gerektirdiğinden uygulama maliyeti çok yüksektir.




**Şekil 1.1.** Boyar madde içeren atıksuların arıtımında kullanılan prosesler diyagramı (Hai ve ark 2007)

Son yıllarda atık suların arıtımı ile ilgili yapılan çalışmalar, faz transferini içeren proseslerden, alıcı ortamdaki kirleticilerin kimyasal olarak zararsız hale getirilmesini kapsayan proseslere yöneldiği görülmektedir. Bu kapsamda organik kirleticilerin zararsız hale getirilmesini sağlayan ve bu konuda umut vadeden proseslerin başında ileri oksidasyon prosesleri içerisinde yer alan fotokataliz yöntemi gelmektedir. Fotokataliz yönteminin doğanın kendi kendini temizleme ve onarma işlemi ile benzerlik gösterdiği noktalar bulunmaktadır. Işığın varlığında yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının olmasını sağlayan yarı iletkenler fotokatalizör olarak bilinir. Fotokatalizörler; UV ya da halojen bir ışık kaynağının etkisi ile yüzeyde yükseltgen bir ortam oluşturarak, alıcı ortamında bulunan organik, zararlı bileşiklerin parçalanmasını sağlar. Yarı iletken olan fotokatalizör sahip olduğu band aralığı enerjisinden daha büyük bir foton ile uyarıldığında yüzeyinde elektron/hol çiftleri oluşur. Fotokatalizörde soğurulan fotonlar elektron-hol çiftlerini üreten yarı iletken fotokatalizörün değerlik bandından iletkenlik bandına elektronları uyarır. Bu uyarma sonucu yüzeyde redoks (yükseltgenme ve indirgenme) tepkimeleri gerçekleşir ve doğadaki en kuvvetli oksidant olan hidroksil ve oksijen radikalleri oluşur. Redoks tepkimeleri sonucu sudan oluşan kuvvetli hidroksil radikalleri ve oksijenin indirgenmesiyle oluşan oksijen radikalleri zararlı organik bileşikleri zararsız ürünlere ($CO_2$, $H_2O$ ve mineral asitler) parçalanmasını sağlar. Şekil 2'de fotokataliz olayı gösterilmektedir.




**Şekil 2.** Bir fotokatalizörün fotouyarılması sonucu redoks reaksiyonlarının şematik olarak gösterilmesi.

Günümüzde ise fotokatalitik uygulamalarda en sık kullanılan fotokatalizörlere örnek olarak en çok kullanılan yarı iletken madde $TiO_2$ olup, $SiO_2$, $Al_2O_3$, $Fe_3O_4$, $Fe_2O_3$ GaP, GaAs, CdS, $SrTi_3$ ve ZnO, $Fe_2O_3$, $WO_3$ gibi diğer yarı iletken maddeler de fotokatalizör olarak kullanılmaktadır. Titanyum dioksit, valans bandı ile iletkenlik bandı arasında geniş bir bant boşluğuna sahip olması, ucuz olması, çevre dostu olması ve zehirli olmaması nedeniyle en önemli ve en çok kullanılan yarı iletken fotokatalizördür. Ancak $TiO_2$'in ışık ile uyarılması sonucu elde edilen elektron/hol çiftlerinin yeniden birleşmesinin hızlı olması ve yüksek enerjili bir foton ile uyarılması, görünür ışıkta çok az bir verime sahip olması kullanımını sınırlayan faktörlerin başında gelmektedir. Son yıllarda, bu dezavantajlara sahip olmayan nanoyapıdaki metal oksitler sentezlenerek, fotokatalizör malzeme olarak kullanılmasına yönelik çalışmalar yoğunlaşmıştır.

Bu metal oksitler arasında geniş bir bant aralığına sahip SnO parçacıkları (Eg= 2,7-3,2 eV) katalizör, güneş hücreleri (Huo ve ark 2014), lityum iyon bataryaları için elektrot materyali uygulamalarında sıklıkla kullanılan bir metal oksittir. Nanoyapıdaki metal oksitlerin sentez parametreleri değiştirilerek morfolojik yapısı, partikül boyutu ve kristal özellikleri rahatlıkla kontrol edilebilir.

**Çalışmanın Amacı**

Bu tez kapsamında, SnO nanopartiküllerinin ilk kez TX-100 sürfaktantı varlığında, farklı $Sn^{2+}$:TX-100 oranlarında hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenmesi ve Rodamin B ve Metilen Mavisi boyalarının renginin gideriminde fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen SnO partiküllerinin yapısal karakterizasyonu X-ışınları Difraktometrisi (XRD) ve X ışını Fotoelektron Spektrometresi (XPS), morfolojik yapısı Geçirimli Elektron Mikroskopu (TEM) ve Taramalı Elektron mikroskopu (SEM) yöntemi, termal kararlığı Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ve spektroskopik karakterizayonu UV Difüz Reflaktans Spektroskopisi yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Tekstil sektöründe kullanılan Rodamin B ve Metilen Mavisi boyalarının renklerinin UV ışık altında ve halojen ışık altında gideriminde, SnO nanopartikülleri fotokatalizör olarak kullanılmıştır.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Yaşam kaynağı olan suyun gün geçtikçe bilinçsiz olarak kullanılması, su kirliliğinin de artmasına neden olmaktadır. Su kirliliğinin önüne geçmek ve suyun tekrar kullanımı için günümüzde yeni teknolojilere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu teknolojilerin ise çevre dostu ve tamamıyla temiz kimyasal teknoloji içermesi gerekmektedir. Su arıtım prosesleri arasında fiziksel, kimyasal biyolojik ve ileri kimyasal arıtım prosesleri yer almaktadır. İleri kimyasal su arıtım proseslerinden biri olan fotokataliz çalışmalarına Japon araştırmacılar Fujishima ve Honda öncülük etmiştir. Özellikle nanoteknolojinin son yıllarda gelişmesi ve nanoteknolojiye yapılan yatırımın artması fotokatalize olan ilgiyi artırmıştır. Su ortamında etrafına kötü koku yayan kimyasal maddeler, sudaki zararlı bileşikler, bakterileriler, azotlu ve kükürtlü bileşikler fotokataliz mekanizması ile temizlenebilmektedir (Fujishima 1972).

Sun ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada hidrotermal sentez yöntemiyle etanol:su sisteminde gül benzeri düzenli SnO yapıları sentezlenmiştir. 35 mmol NaOH, (27ml:13ml, 20ml:20ml, 10ml:30ml) etanol/su çözeltisi içerisinde oda sıcaklığında manyetik karıştırma ile çözündürülmüştür. 12 mmol $SnCl_2$. 2 $H_2O$ çözelti içerisine eklenerek 30 dk boyunca manyetik karıştırma eşliğinde karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti 100 ml teflon kaplı paslanmaz otoklava aktarılmış ve çözelti 180°C altında 12 saat etüvde bekletilmiştir. Oda sıcaklığına kadar soğutulan çözelti santrifüj ve süzme işlemine tabi tutulduktan sonra içerisinde $Cl^-$ iyonları tespit edilmeyinceye kadar etanol ve de-iyonize su ile yıkanmıştır. Elde edilen madde 16 saat boyunca 70°C (0.5 bar) altında vakumlu etüvde kurutulmuştur. Basit bir hidrotermal sentez yöntemiyle farklı etanol su oranlarından geniş nanoplakalardan oluşan gül benzeri yapılarda olan SnO sentezlenmiştir. Çözücü içerisindeki etanol oranı SnO sentezinin gül benzeri yapılarda oluşmasında önemli rol oynamaktadır. Ayrıca sentez sırasında kullanılan NaOH' da SnO ve $SnO_2$ yapılarının oluşmasında önemli rol oynamıştır (Sun ve ark 2013).

Sun G. ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada hidrotermal sentez yöntemiyle bal peteği benzeri SnO mikro yapıları sentezlenmiştir. 1.128 g $SnCl_2$. 2 $H_2O$, 1.822 g CTAB (setri- metil amonyum bromid) içeren 20 ml sulu çözeltide çözündürülmüş ve 20 ml (0.75 M) NaOH çözelti içerisine damla damla eklenmiştir. Elde edilen çözelti 50 ml teflon kaplı paslanmaz otoklava aktarılmış ve çözelti 130°C altında 15 saat etüvde bekletilmiştir. Oda sıcaklığına kadar soğutulan çözelti santrifüj ve süzme işlemine tabi tutulduktan sonra içerisinde $Cl^-$ iyonları tespit edilmeyinceye kadar etanol ve de-iyonize

su ile yıkanmıştır. Elde edilen madde 15 saat boyunca 60°C(0.5 bar) altında vakumlu etüvde kurutulmuş ve bal peteği benzeri SnO mikro yapıları elde edilmiştir (Sun ve ark 2013)

Sun ve arkadaşlarının yaptığı bir başka çalışmada ultra ince nanolevha yapıda SnO solvotermal sentez yöntemiyle sentezlenmiştir ve karakterizasyonu yapılmıştır. 1.128 g $SnCl_2$. 2 $H_2O$ homojen bir çözelti oluşturmak için 10 ml etanol çözeltisinde çözündürülmüş ve daha sonra (%25-28) $NH_3.H_2O$ çözelti içerisine ilave edilmiştir. Elde edilen çözelti karışımı 50 ml paslanmaz çelik otoklava aktarılarak 130º C 15 saat boyunca ısıtılmıştır. Otoklav oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra çökeltiler santrifüj ile toplanarak deiyonize su ile birkaç kez yıkanmış ve ardından 60ºC 15 saat boyunca kurutulmaya bırakılmıştır. Ultra ince nanolevha yapıda SnO partikülleri sentezlenmiş ve karakterizasyonu yapılmıştır (Sun ve ark 2013).

Jia ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada nanokıl yapıda SnO sentezlenmiş ve karakterizasyonlarını yapmışlardır. 0.56 g CTAB (setri- metil amonyum bromid) manyetik karıştırma ile 100 ml suda çözdürülmüştür. 2.25 g $SnCl_2$. 2 $H_2O$ çözelti üzerine ilave edilmiş ve $Na_2CO_3$ (1.06 g) sulu çözeltisi damla damla çözelti üzerine eklenerek beyaz bir süspansiyon elde edilmiştir. Süspansiyon otoklava aktarılarak 3 saat boyunca argon altında 160-200ºC arasında ısıtılmıştır. Ardından oda sıcaklığına kadar soğutulan otoklavdan siyah süspansiyon alınarak birkaç kez destile su ile yıkanmış ve 60ºC 2 saat kurutulmaya bırakılmıştır. Nanokıl yapıda SnO sentezlenmiş ve ardından karakterizasyonları yapılmıştır (Jia ve ark 2004).

Kumar ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada gelecekte fonksiyonel nano ölçekli cihazlarda kullanılmak üzere yeni saf kalay monoksit (SnO) nanolevhaları indiyum kalay oksit/cam üzerinde üretilmiş ve kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile vakum ortamında cam üzerine kaplanmıştır (Kumar ve ark 2010).

Wei ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada Silika aerojelin gözenekli yapısı içerisine kalay oksit nanokristalleri biriktilerek kompozitleri oluşturulmuştur (400℃-500 ℃-700℃). UV ışık altında 0.04 g fotokatalizörü varlığında, 10 ml Metilen Mavisi boyasının rengi giderilmiştir. UV ışık altında 90 dk sonunda 700℃ oluşturulan kompozitin fotokatalitik aktivitesinin %79 olduğu belirlenmiştir (Wei ve ark 2008).

Chen ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada yüksek elektron transferi ile grafit karbon destekli $SnO_2$ sentezlenmiş ve fotokatalitik aktivitesi incelenmiştir. Polivinilpirolidon-$SnO_2$ (0.05, 0.1, 0.15 ve 0.2 g PVP) solvotermal yöntemle sentezlenmiş ve 500º C karbonize edilmiştir. Doğal güneş ışığı altında 0.04 g katalizör

varlığında 100 ppm Rodamin B boyasının giderimi çalışılmıştır. 120 dk sonunda 0.15 g PVP varlığında sentezlenen kompozitin fotokatalitik aktivitesinin ve k değerinin yüksek olduğu görülmüştür (Chen ve ark 2015).

Gajendiran ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada hidrotermal sentez yöntemiyle nano-yapılı kalay oksit ($SnO_2$/SnO) sentezlenmiş ve yapısal ve fotolüminesans özellikleri incelenmiştir. Bütün $SnO_2$/SnO nanoyapılar su çözücüsü varlığında hidrotermal sentez yöntemiyle çift tuz ($SnCl_4.5H_2O$, $SnCl_2.2H_2O$), metal hidroksi (kostik soda ve amonyak) ve poli oksi etilen glikol 400 varlığında sentezlenmiştir (Gajendiran ve Rajendran 2015).

Iqbal ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, nano yapraklar dizisi ile modifiye edilmiş yeni nano-çiçek yapıda SnO sentezlenmiştir. Bu çalışmada kalay oksit (SnO) nano çiçekleri, $SnCl_2.2H_2O$ ve KOH kullanarak hidrotermal büyüme yöntemi ile sentezlenmiştir. Ardından kristalin fazı, morfolojisi ve yapısı için XRD, FESEM ve EDS analizleri ile karakterizasyonları yapılmıştır. Sentezlenen SnO direkt optik band boşluğunu 3.13 eV olduğu hesaplanmıştır (Iqbal ve ark 2012).

Pires ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ başlangıç maddesi varlığında hidrotermal sentez yöntemiyle SnO tozları elde edilmiştir. Hidrotermal işlem süresi, sıcaklığı ve mineralleştirici ajanların cinsi( NaOH, KOH ya da $NH_4OH$) değiştirilerek, farklı boyutlarda ve morfolojilerinde SnO kristalleri elde edilmiştir. Sentezlenen kristallerin yapıları ve morfojileri için XRD, FE-SEM, HR-TEM, SAED yöntemlerine başvuırulmuştur (Pires ve ark 2008).

Iqbal ve arkadaşlarının yaptığı başka bir çalışmada kendi kendine düzenlenen SnO nano-kare levha sentezlenmiş ve hidrojenin absorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Morfolojisi, kompozisyonu, yapısı FE-SEM, TEM, HR-TEM, SA-ED, XRD ve Raman spektroskopisi ile karakterize edilmiştir (Iqbal ve ark 2012).

Literatür araştırmasında saf SnO nanokristallerinin genellikle hidrotermal ve solvotermal yöntemiyle sentezlendiği görülmüştür. Ancak sentez prosedürleri incelendiğinde, çalışmamız içerisinde yer alan non-iyonik yüzey aktif madde olan TX-100 maddesinin varlığında SnO nanoparçacıklarının sentezine rastlanılmamıştır. Ayrıca, Metilen Mavisi ve Rodamin B boyasının saf SnO fotokatalizörleri ile renginin giderilmesi çalışmasını da rastlanılmamıştır.

# 3. GENEL BİLGİLER

## 3.1. Nanoparçacıklar

Nanoparçacıklar günümüz teknolojisinde beklentilerin çok yüksek olduğu bir malzeme sınıfıdır. Nanoparçacıklar var olan dört temel malzeme türünden(metal, seramik, polimer ve kompozit) birine ait olabilir. Nanoparçacıkları diğer malzeme sınıflarından ayıran özellik, kimyasal yapıları yerine boyut ölçülerine göre sınıflandırılmalarıdır. Örneğin bir saç teli veya bir kağıt parçası örneği ile kıyaslandığında, bunların kalınlıkları 80,000-100,000 nm arasındadır (Anonim 2017). Boyutsal açıdan bir parçacığın nano yapıda olabilmesi için nanometre ölçeğinde ($10^{-9}$ m) ve genellikle 100 nm altında olması gerekmektedir.

Nanoparçacıkların yüzey alanlarının, benzer hacimlerdeki veya kütlelerdeki parçacıkların alanlarından daha büyük olduğu için skala çok küçüktür. Ayrıca bütün kimyasal reaksiyonlar parçacığın yüzeyinde gerçekleştiği için, parçacığın yüzey alanının büyümesiyle parçacığın sahip olduğu özelliklerde değişmektedir (Çağlayan 2014).

Malzemelerin boyutları küçüldükçe hem hacim içerisine giren parçacık sayısında hem de yüzey alanında artış gözlenmektedir. Bu artışları aşağı yukarı hesaplamak mümkündür. Örneğin; $4/3\pi r^3$ hacme sahip küp şeklinde olan herhangi bir malzemenin çapı 10 kat düşürüldüğünde, aynı miktarda madde için 10.000 kat daha fazla maddeye sahip olunacaktır.

Malzemelerin yüzey alanı ile boyutu arasında ise, 1:1 oranında ters orantı olduğu bilinmektedir. Malzemenin çapı 100 kat düşürüldüğünde, yüzey alanının buna karşın 100 kat artacağı belirtilmektedir (Link ve El-Sayed 1999).

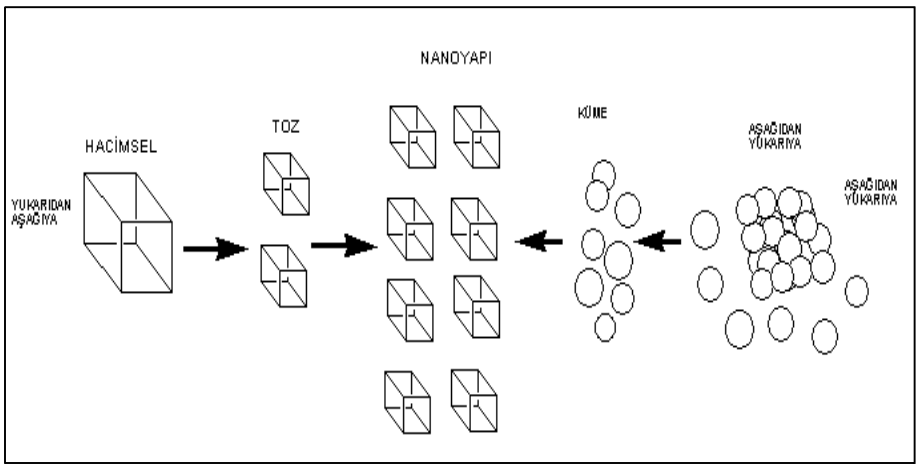
Nanoparçacıklar maddelerin bulunduğu fazlarda (katı, sıvı ya da gaz) birçok metot kullanılarak üretilebilir. Gaz fazı işlemleri içerisinde asal gaz yoğunlaştırma, fiziksel buhar biriktirme, kimyasal buhar biriktirme ve alev sentezi metodları; sıvı faz işlemleri içerisinde hızlı katılaştırma, sol-jel, elektrodepolama, püskürtmeli dönüşüm proses; katı faz işlemleri içerisinde ise, mekanik aşındırma ve devitrifikasyon metodları yer almaktadır.

Nanoparçacık sentez yöntemi iki şekilde sınıflandırılmaktadır.

- Aşağıdan-yukarıya (bottom-up)
- Yukarıdan-aşağıya (top-down)

Aşağıdan yukarıya (bottom-up) sentez yönteminde; atom ve moleküller herhangi bir işleme gerek duymaksızın, kendiliğinden biraraya gelerek nanoparçacıklar sentezlenmektedir. Atom ve moleküllerin kendiliğinden biraraya gelmeleri geri döndürülebilir bir olaydır ve doğada anlık bir şekilde gerçekleşebilmektedir. Kendiliğinden biraraya gelme olayın da malzemelerin yapısında bulunan Van der Waals, kapiler, hidrojen bağları gibi zayıf bağ kuvvetleri etkilidir.

Yukarıdan-aşağıya (top-down) sentez yönteminde ise; büyük boyutlara sahip bir madde fiziksel olarak kesme, öğütme ve oyma gibi küçültme işlemlerinden geçerek nanoparçacıklar sentezlenmektedir. Aşağıdan-yukarıya nanoparçacık sentez yöntemi, yukarıdan aşağıya nanoparçacık sentez yöntemine göre maliyeti daha uygun ve işlem basamağına ihtiyaç duyulmadığından dolayı daha çok kullanılmaktadır.




**Şekil 3.1.** Nanoparçacık sentezlerinin sınıflandırılması

## 3.2. Metal Oksit Nanoparçacıkların Sentez Yöntemleri

Metal oksit nanoparçacıklar maddelerin bulunduğu fazlarda (katı, sıvı ya da gaz) birçok metot kullanılarak üretilebilir.

Metal oksit nanoparçacıkların sentez yöntemleri:

- ✓ Kimyasal buhar biriktirme yöntemi,
- ✓ Sol-jel metodu,
- ✓ Elektrospinning(elektroeğirme),
- ✓ Hidrotermal sentez,
- ✓ Sonokimyasal metod

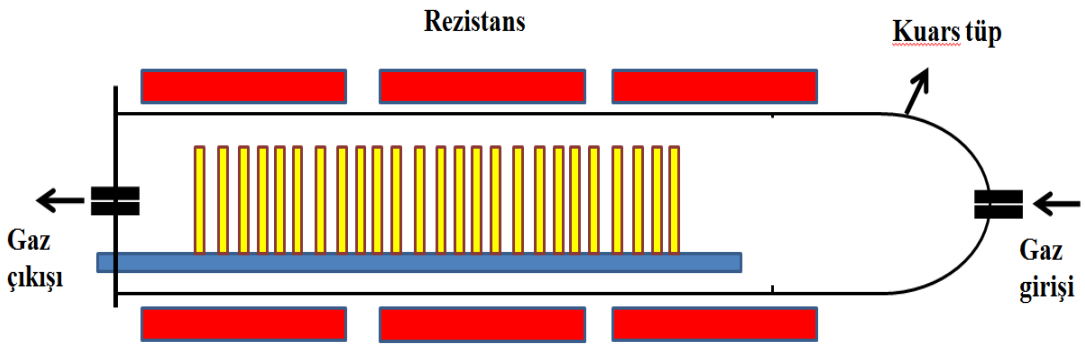
### 3.2.1. Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi; kapalı bir oda içerisinde ısıtılmış malzeme yüzeyinin buhar halindeki taşıyıcı bir gaz ile reaksiyonu sonucu yüksek saflıkta, iyi özelliklere sahip katı nano malzeme ile kaplanması yöntemine verilen addır (Şekil 3.2.).

Kimyasal buhar biriktirme yönteminin diğer yöntemlere göre birkaç önemli avantajları bulunmaktadır. Bunlar;

- ✓ Kaplamanın yüzeyde üniform olması ve yüzeyde kaplanmayan bölge kalmaması,
- ✓ yüzeydeki kaplamanın kristal yapısı, stokiyometrik oranları, sıcaklık ve kaplama ile ilgili parametreler değiştirilerek kontrol altına alınabilmesi,
- ✓ yapılmak istenen kaplama türüne bağlı olarak kaplama sıcaklığının belirlenmesi (genellikle 900°C-1100°C),
- ✓ aglomerasyona uğramamış malzemelerin hazırlanması
- ✓ ve isteğe bağlı olarak çekirdek-kabuk veya içi boş partiküllerin üretilebilmesi olarak gösterilebilir.

Kimyasal buhar biriktirme yönteminin özellikle ince film üretilmesinde kullanılmasının yanı sıra seramik esaslı kaplama üretiminde, kesici ve delici yüzey üretiminde ve makine sektöründe imalat esnasında yüzey üretimi için kullanılmaktadır. Bu üretimler yüksek sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Yüksek sıcaklık için de yüksek enerji gerektiği için pahalı bir yöntemdir (Esen 2011).




**Şekil 3.2**. Kimyasal buhar biriktirme sistemi

### 3.2.2. Sol jel metodu

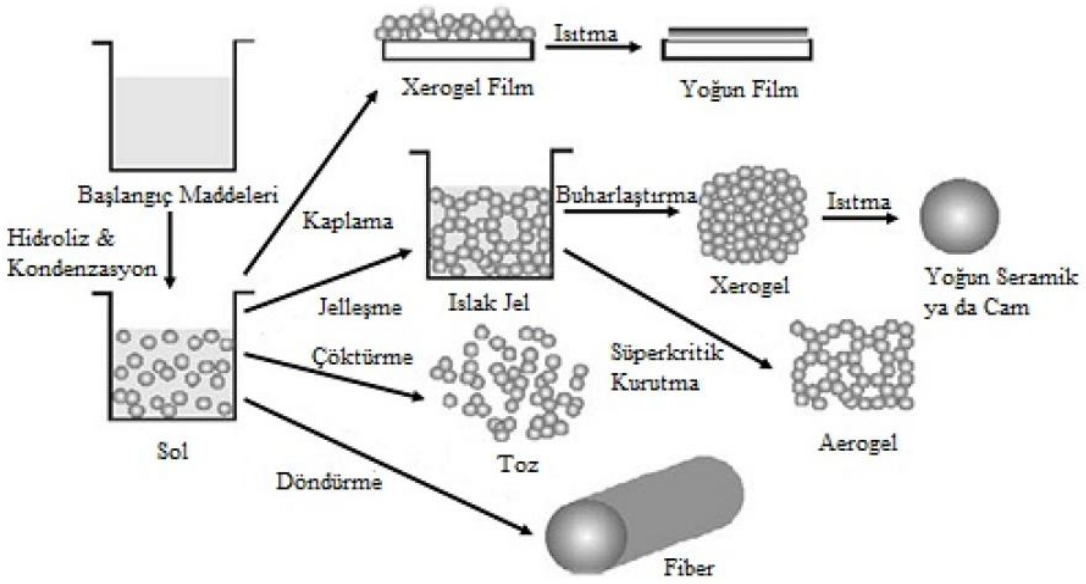
Sol jel yöntemi ekonomik ve büyük avantajları olan bir yöntemdir. Sol jel yöntemi kullanılarak farklı şekillerde ve yapılarda metal oksit nanoparçacıklar üretmek mümkündür. Bu yöntemle metal oksit nanoparçacıkları üretmenin yanında, seramik fiber ve yoğun film tabakaları da üretmek mümkündür.

Sol jel metodu bir aşağıdan yukarı sentez yöntemidir. Bu yöntem iki ana basamakta gerçekleşmektedir. Bunlar, başlangıç maddesinin hidrolizinin gerçeklemesi ve hidroliz olan malzemenin yoğunlaşmasıdır. Başlangıç maddesi olarak metal alkoksit, metal tuzları, nitratlar, organik ve inorganik tuzlar kullanılabilmektedir. Özellikle sol oluşturmak için bu yöntemde metal alkoksitler kullanılmaktadır. Başlangıç maddesi olan metal alkoksit bileşikleri su ile hidroliz edilmekte ve sonrasında kondensasyonu ile metal alkoksit nanoparçacıklar oluşmaktadır (Denklem 3.1.). Elde edilen metal alkoksit nanoparçacıkları oda sıcaklığında yıkatılıp kurutulduktan sonra yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon işlemine tabi tutularak kristal yapıda olan metal alkoksit yapıları üretilmiş olacaktır (Arığ 2010).

$$M(OR)_n + xH2O \rightarrow M(OR)_{y-x}(OH) + xROH \qquad \text{Denklem 3.1.}$$

Bu reaksiyonda M metali, R alkil grubunu, n metal değerliğini ve $M(OR)_n$ ifadesi ise metal alkoksitleri ifade etmektedir. Bu reaksiyonun gerçekleşmesinde hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarının gerçekleşme hızı çok önemlidir. Hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarının hızları reaksiyonun son ürünün özelliklerini etkilemektedir. Örnek olarak, başlangıç maddesinin hidroliz reaksiyonunun hızı yavaş olduğu durumda ve reaksiyon çok kontrollü bir şekilde gerçekleştiğinde elde edilen metal oksit partiküllerinin boyutu daha küçük olacaktır. Hidroliz olayının hızlı ve reaksiyonun çok fazla kontrol altında olmadığı durumlarda ise elde edilen partiküllerin boyutu hem büyük olacaktır hem de üniform yapıda nanopartiküller oluşmayacaktır. Ayrıca yoğunlaşma reaksiyonlarında ise partiküller daha yoğun bir şekilde oluşmaktadır (Arığ 2010).

Sol-jel metodu ile farklı özelliklerde yoğun film, yoğun seramik ya da cam, aerojel veya fiberler üretilmektedir. Şekil 3.3.'de sol jel yöntemi ile elde edilmek istenilen ürünlerin işlem basamakları gösterilmektedir.




**Şekil 3.3.** Çeşitli sol- jel türevli ürünlerin şematik gösterimi (Pinna ve ark 2009)

### 3.2.3. Elektrospinning (Elektro eğirme)

Elektrospinnig yöntemi ile sol jel yöntemi birlikte kullanıldığında polimerik veya seramik çözeltilerde belli bir elektrik alan yaratarak nanotüp üretilmektedir. Elektrospinning, katı, üniform ve farklı kompozisyonlarda nanofiberler üretimlerini sağlayan bir yöntemdir. 3 temel bileşenden oluşan bu sistemde;

- ✓ yüksek voltaj güç sağlayıcısı,
- ✓ metalik iğne ve
- ✓ toplayıcı bulunmaktadır.

Metalik iğne, içerisinde polimer solüsyonu bulunan bir şırınga ile birleşiktir. Solüsyonun şırınga içerisinde pompa yardımı ile sabit ve kontrol edilir bir şekilde ilerletilir. Yüksek voltaj uygulandığı zaman (1 ile 30 kV arası genellikle) iğne ağzında askıda duran polimer damlacıkları önce elektriklenir. Ardından indüklenmiş olan yük mevcut yüzeye eşit olacak şekilde dağılmaya çalışır. Bu elektrostatik etkileşimlerin altında; sıvı damla, Taylor koniği olarak bilinen bir konik nesne içine doğru şekil değişimine uğrar. Elektriklenmiş jetin uzaması ipliksi yapı oluşur. Sıvı jetin devamlı uzamasıyla ve çözücünün buharlaşmasıyla çapı 10-200 nm aralığında nanofiberler üretmek mümkündür. Elektro-eğirme yöntemi yüksek yüzey alanı/ hacim oranı, yüksek uzunluk/ çap oranı ve gözenek boyutunu kontrol edebilme olanağı sağlar.

### 3.2.4. Hidrotermal sentez

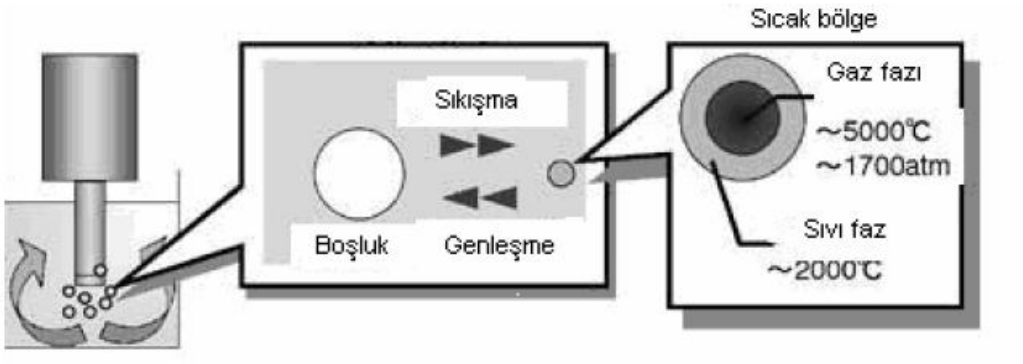
Hidrotermal yöntem ‘hidro’ su basıncı ve ‘termal’ yüksek sıcaklık anlamından türemiştir. Hidrotermal sentez yöntemi, metal oksit nanoparçacıkların üretiminde en verimli yöntemlerden biridir. Hidrotermal sentez yöntemiyle metal oksit nanoparçacığı sentezinde $H_2O$ (su), katalizör veya bazen de katı faz bileşeni olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bu sentez yönteminde kullanılan başlangıç maddesinin olabildiğince saf ve homojen olması gerekmektedir. Hidrotermal üretim yöntemi ile sentezlenen nanoparçacıklar sentez sıcaklığına bağlı olarak susuz, kristal veya amorf özellik gösterebilir ve nanoparçacıklar doğrudan çözeltiden elde edilirler. Nanoparçacıkların boyutu sentez sıcaklığı ile, nanoparçacıkların şekli ise kullanılan başlangıç maddesiyle kontrol edilebilmektedir (Arığ 2010).

Hidrotermal sentez yönteminin diğer sentez yöntemlerine göre kimyasal olarak kontrol edilebilmesi, üniform olarak ürün elde edilmesi, ekstra maliyetlere sebep olan yüksek sıcaklık, öğütme, kalsinasyon gibi işlemlere ihtiyaç duyulmaması gibi çeşitli avantajları bulunmaktadır. Bu yüzden son yıllarda hidrotermal sentez yöntemiyle nanoparçacık üretimi araştırmacıların ilgisini çekmektedir (Xu 2006).

Hidrotermal sentez yönteminin diğer sentez yöntemlerine göre en büyük dezavantajı ise, sentezlerin sağlıklı bir şekilde gerçekleşmesi için bir otoklav sistemine ihtiyaç duyulmasıdır. Nano boyutta parçacık sentezinde kullanılan organik çözücülerini azalmasını engellemek ve sentezlerde tekrar kullanılabilmesi için otoklav gibi kapalı bir ortama ihtiyaç duyulmaktadır. Otoklav sistemi de pahalı bir sistem olduğu için sentez için ayrı bir maliyet oluşturmaktadır.

### 3.2.5. Sonokimyasal metod

Sıcak bölgede gerçekleşen sonokimyasal reaksiyonlarda sıvı faz içinde bulunan kimyasallar ultrasonikasyon ile topakçık şeklinde çökmektedir. Moleküler birleşme olmadan çöken malzeme büyüyüp, şekillenerek nano yapılar meydana gelmektedir. Sıvı içinde bulunan yaklaşık 5000ºC sıcaklık ve 1700 atm' lik basınca sahip akustik bir boşlukta yüksek bir hız oluşmaktadır. Sıcak tabaka soğurken boşluğun yüzeyini saran düşük basınçtaki sıvı filmi yaklaşık 2000 ºC sıcaklığa ulaşmakta ve sıvı filmi içerisinde yer alan kimyasal nanoyapılarda yığışma meydana gelmektedir (Suslick ve ark 1995). Sonokimyasal depozisyonun aşamaları Şekil 3.4'de görülmektedir.




**Şekil 3.4.** Sonokimyasal depozisyon (Esen 2011)

Sıcak bölgeden gaz fazına geçen malzeme genleşerek sonikasyon bölümüne aktarılır. Genleşen kabarcıklar ultrasonik etki ile çok hızlı bir şekilde karıştırılır ve zaman içerisinde şekillenir. Ayrıca sonokimyasal depozisyon ile nanopartikül sentezinde düşük buhar basınçlı çözücülerde başlangıç kimyasalı gibi uçucu kaynaklar verimi optimize etmek için kullanılmaktadır. Katalizör olarak kullanımlarında ise uçucu yapıda bulunan organometalik başlangıç maddeleri kullanılarak sonokimyasal metod ile nanoyapılı parçacıklar sentezlenir. Bu yöntemle sentezlenen nanoyapılı parçacıkların ticari değeri çok yüksektir.

## 3.3. Fotokatalizör

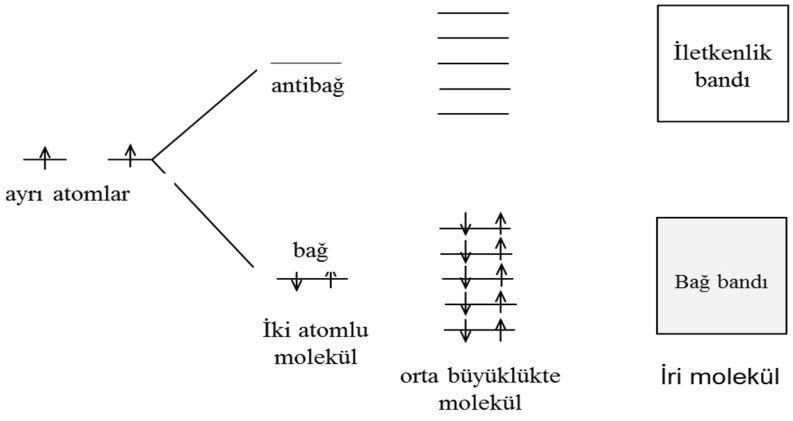
Fotokatalizör, UV ya da halojen ışık kaynağı varlığında aktif hale gelerek, hidroksi ve oksijen radikalleri gibi kuvvetli yükseltgen ve/veya indirgen aktif yüzeyler oluşturan bir yarı iletken malzemedir. İdeal fotokatalizörde bulunması gereken özellikler şu şekilde sıralanabilir:

- ✓ Halojen veya UV ışık altında aktif hale geçebilmeli,
- ✓ ucuz olmalı ve kolay sentezlenebilmeli,
- ✓ dış ortamdan etkilenmemeli ve kimyasallara karşı dirençli olmalı,
- ✓ toksik özellikte olmamalı,
- ✓ fotokatalitik aktivitesi yüksek olmalı,
- ✓ geniş yüzey alanına sahip olmalı ve nano boyutlarda kristal bir yapıya sahip olmalıdır.

### 3.3.1. Homojen ve heterojen fotokatalizörler

Fotokataliz olayı reaksiyon ortamının tek fazda gerçekleşmesi ve fotokatalizör yüzeyi ile arayüzeyde gerçekleşmesi bakımından iki şekilde sınıflandırılır. Reaksiyon ortamının tek fazda gerçekleştiği katalizörlere homojen fotokatalizörler denilmektedir. Reaksiyon ortamının fotokatalizör yüzeyi ile ara yüzeyde gerçekleştiği katalizörlere ise heterojen fotokatalizörler denir.

Heterojen fotokatalizörler tam yükseltgenmenin, dehidrojenasyonun ve hidrojen transferinin olduğu fotokatalizörlerdir. Özellikle gaz kirliliklerin giderilmesi, göl ve gölet gibi yerlerde kirlilik barındıran yüzeylerin temizlenmesi, virüslerin, bakterilerin parçalanmasında ve kötü kokuların giderilmesinde heterojen fotokatalizörler kullanılmaktadır. Bu kirliliklerin giderilmesinde kullanılan teknolojiye ise gelişmiş oksidasyon teknolojileri denilmektedir. Heterojen fotokatalizörler fazların değişik olduğu ortamlarda etkili olabilirler ve özellikle yarı iletken metal oksitler heterojen fotokatalizörlere örnek olarak verilebilir. Yarı iletken maddeler, **"bant teorisi"** ile açıklanan elektronik yapıların enerji düzeyleri ile karakterize edilirler (Şekil 3.5.).




**Şekil 3.5.** Farklı büyüklüklerdeki moleküllerin oluşumunda elektronların bulundukları enerji düzeyleri

Bir malzemenin valans bandı enerjisiyle iletkenlik band enerjisi arasındaki band boşluğu geniş ise bu malzeme türüne yalıtkan malzeme, dar bir bant aralığına sahip ise yarı iletken ve bant aralığı yok ise metal (iletken) olarak adlandırılır (Şekil 3.6.).




**Şekil 3.6.** Bir yalıtkan, bir yarı iletken ve bir metal arasındaki farkı açıklayan basit bant resmi

Bugün, ticari olarak en fazla öneme sahip olan nanopartikül malzemeler, titania ($TiO_2$), silika ($SiO_2$), alümina ($Al_2O_3$), demir oksit ($Fe_3O_4$, $Fe_2O_3$) gibi metal oksitlerdir.

Metal ve metal oksit nano parçacıkları optik, elektronik, manyetik cihazlar, kataliz, adsorban ve sensor gibi çeşitli uygulama alanları olmasından dolayı son zamanlarda yoğun olarak araştırılmaktadır. Geniş yüzeylerinin hacim oranına bağlı olarak, metal oksit nanoparçacıkların küçük boyutları onları kataliz konusunda çekici hale getirmektedir. Ayrıca yarı iletkenlik durumlarına göre de ışık etkisi ile parçalama işlemlerinde sıkça karşımıza çıkan metal oksit nanoparçacıkları özellikle yapılarının modifiye edilerek daha birçok alanda kullanılabileceğini göstermektedir.

### 3.3.1.1. Yarı iletken fotakatalizörler

Fotokatalitik degradasyon sistemlerinde yarı iletken fotokatalizör olarak genellikle metal oksit bileşikleri kullanılır. Yarı iletken metal oksitlerin kimyasal maddelerin çoğunu oksitleme özelliği vardır. Suyun bir elektronlu oksidasyonu sonucunda ·OH radikalleri meydana gelir.

$$H_2O + h_{VB}^{+} \rightarrow {}^{\cdot}OH + H^{+}$$ Denklem 3.2.

### 3.3.2. Fotokatalitik aktiviteyi etkileyen faktörler

Fotokatalitik aktivite, yüzeyde gerçekleşen fotokatalitik reaksiyonun kesin veya bağıl hızı olarak tanımlanmaktadır. Bir fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesi:

- ✓ yarı iletkenin yüzey alanı ve partikül boyutu,
- ✓ kristal türü ve kristal boyutu,
- ✓ uygulanan ışın şiddeti ve ışınlama süresi,
- ✓ ilave edilen metal iyonunun türü, miktarı ve bunlardan oluşan oksitler,
- ✓ ortam sıcaklığı,
- ✓ çözeltideki boya derişimi,
- ✓ pH,
- ✓ ortamda bulunan anyon ve katyonlar,

gibi birçok faktörden etkilenmektedir.

Yukarıda bahsedilen faktörler, bir katalizörün yüzeyine gönderilen UV ya da halojen ışığın absorplanan miktarı, elektron ve boşluk(hol) çiftlerinin yeniden birleşmesi ve katalizör yüzeyindeki aktif kısımların miktar ile yakından ilgilidir (Chen ve ark 2015).

#### 3.3.2.1 Yüzey alanının ve partikül boyutunun etkisi

Fotokatalitik olarak giderilecek herhangi bir kirlilik fotokatalizör varlığında yüzeyde parçalanarak uzaklaştırılmaktadır. Parçalanma işleminin tamamı yüzeyde gerçekleştiği için, fotokatalitik aktivite doğrudan adsorbsiyonun olduğu toplam yüzey alanına ve tanecik boyutuna bağlıdır. Ancak toplam yüzey alanı ve tanecik boyutunun fotokatalitik aktiviteyle nasıl bir orantıya sahip olduğu henüz netlik kazanmamıştır. Literatürde incelenen bazı çalışmalarda nanoparçacığın yüzey alanı arttıkça fotokatalitik aktivitesinin de arttığı gözlemlenirken, başka çalışmalarda da nanoparçacığın boyutunun artmasının fotokatalitik aktiviyeti olumsuz etkilediği gözlemlenmiştir.

#### 3.3.2.2. Metal iyonu ilave edilmesi

Fotokatalitik özelliğe sahip bir yarı iletken nanoparçacık, başka bir faz ile temas ettiğinde, yarı iletken nanoparçacık içerisinde tekrar bir yük dağılımı söz konusu olmaktadır. Hareketli yük taşıyıcılar, nanoparçacık ve temas ettiği faz arasında transfer

olup, yarı iletken nanoparçacığın elektronik bant potansiyeli yüzeyde yükün birikmesine veya tükenmesine bağlı olarak bozulabilmektedir. Bunun sonucunda bantlar n-tipi yarı iletkenlerde olduğu gibi yüzeye yakın yerlerde veya p-tipi yarı iletkenlerde olduğu gibi aşağı yüzeye doğru yaklaşmaktadır. Yüzeyin bu bölgeleri kuvvetli elektron tuzakları görevi görür ve yarı iletkenin yüzey bölgeleri negatif olarak yüklenmektedir. Negatif yükleri dengeleyebilmek için yarı iletken nanoparçacık içerisinde pozitif yüklü tabakalar oluşturulur ve yarı iletkenin elektrik potansiyelinde kayma meydana gelmektedir. Yeterli miktarda ışın demetiyle uyarılan elektronlar, valans bandından iletkenlik bandına uyarıldığında, katalizörün yüzeyine doğru hareket ederek aktivite gösterir. Bunun sonucunda, hDB+ ve eİB- biraraya gelerek çiftleşmesi engellenerek yüksek bir fotokatalitik aktivite olması beklenir. Ayrıca bu potansiyel değişim yüzeye eklenen metal iyonu ile de önemli ölçüde değişmektedir (Mahmani 2016).

Yüzeye metal iyonu ilave edilmesi sonucunda uygun potansiyel değişimi oluşturularak, fotokatalizörün yüzeyinde indirgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği alanlar meydana getirilmiş olur. Yüzeye metal veya iyon ilave edilmesinin en büyük avantajı katalizör bir ışın demetiyle ışınlandırıldığında eİB- ile hDB+' nin tekrar birleşme olasılığı azaltılarak, elektron tutulma hızının artması öngörülebilmektedir. Ayrıca metal ya da iyon ilavesi yarı iletken parçacığın kristal örgü yapısındaki kusurlu bölgelerin azaltılmasını sağlamaktadır.

Fotokatalitik aktivitede yüzeye eklenen metalin derişimi de önemli rol oynamaktadır. Yüzeye yüksek derişimlerde metal iyonunun ilave edildiği durumlarda, yarı iletken parçacık yüzeyindeki aktif bölgelerin azalacak ve bunun sonucunda da fotokatalitik aktivitenin düşmesi görülecektir. Belirlenen derişimlerde metal veya iyon ilave edilmesinin en büyük avantajlarından biri, yarı iletkenin ışık absorpsiyon spektrumunu ultraviyole bölgeden, geniş bir aralıkta görünür bölgeye (>400 nm) yaymasıdır.

Sentez sırasında ortama geçiş metali tuzları ilave edilerek fotokatalitik aktivitenin artırılması amaçlanmaktadır. Ayrıca sentez koşullarının değişimine bağlı olarak genellikle farklı metal oksitlerden oluşan yarı iletkenler sentezlenmiş olmaktadır. Bu tür farklı oksit yarı iletkenler, geçiş metal oksitlerinin başlangıçta ilave edilmesi ile de doğrudan elde edilebilmektedir. Sentezlenen bu farklı yarı iletkenlerde, her bir metal oksitin sahip olduğu valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji aralığı seviyesi, diğerinden farklı olabileceğinden, katalitik aktivite de farklı şekillerde değişebilecektir (Mahmani 2016).

### 3.3.2.3. Uygulanan ışın şiddetinin etkisi

Yarı iletken nanoparçacıkların fotokatalitik aktivitesinin olması için, sahip yarı iletken malzemenin sahip olduğu bant boşluk enerjisine eşit veya daha büyük enerji sahip bir ışın demeti ile uyarılması gerekmektedir. Fotokataliz tepkimelerinde yarı iletken malzemenin türüne göre ve ışığın şiddetine bağlı olarak fotokatalitik aktivite değişkenlik göstermektedir. Eğer yarı iletken malzeme kendi band boşluk enerjisinden daha düşük şiddetli bir ışın ile uyarılıp, katalizör yüzeyine temas ederse, kirliliğin parçalanma hızı ışığın yoğunluğu ile doğru orantılı olarak artış gösterecektir. Eğer yarı iletken fotokatalizörün yüzeyi orta şiddetli ışın ile uyarılırsa, kirliliğin parçalanma hızı ışının yoğunlunun karesi ile orantılı olarak artacaktır. Eğer yarı iletken fotokatalizör yüzeyi daha yoğun şiddetli bir ışın ile uyarılırsa, kirliliğin parçalanma hızı ışının yoğunluğu yine aynı olacaktır. Ayrıca ışın kaynağı olarak UV yerine doğal güneş ışınları doğrudan kullanılırsa, fotokatalitik parçalanma hızı belli bir süre artar ve ardından sabit kalır. Bunun nedeni ise, malzemenin maruz kaldığı ışın yoğunlunun fazla değişmemesidir.

### 3.3.2.4. Ortamdaki kirlilik derişiminin etkisi

Yarı iletken bir fotokalizörün fotokatalitik aktivitesi, ortamdaki kirlilik derişimine bağlıdır. Bunun nedeni ortamdaki kirliliğin parçalanma hızının yarı iletken yüzeyi üzerinde kirlilikleri yükseltgeyip parçalanmasına neden olan OH radikallerinin varlığıdır. Ortamdaki kirliliğin başlangıç derişimi belirli bir derişime kadar arttığında, yükseltgeyici türler (OH (hidroksi), oksijen radikalleri) ile kirlilik oluşturan türler arasında meydana gelen tepkime hızı da artış göstermektedir. Hızdaki bu artış ortamdaki kirliliklerin daha hızlı bir şekilde yükseltgenerek parçalanmasını kolaylaştıracaktır ve sonunda zararsız ürünlere dönüşecektir. Fakat, ortamdaki kirlilik derişimi belli bir düzeyin üzerine çıktığında fotokatalitik aktivitede azalma gözlemlenecektir. Çünkü ortamda kirlilik oluşturan moleküller, yarı iletken malzemenin yüzeyine düşen ışınla aktif hale geçen bölgelerin tıkanmasına neden olur ve kirliliklerin yükseltgenerek parçalanmasını sağlayan OH radikallerinin oluşmasını engelleyecektir.

### 3.3.2.5 Su moleküllerinin etkisi

Su molekülleri yarı iletken bir malzemenin fotokatalitik aktivitesi üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. Fotokataliz ortamında bulunan su molekülleri UV yada halojen ışık ışınları ile etkileşmesinden sonra yüzeyde oksijen atomları ayrılacaktır. Oksijenlerde kalan boşluklarda kuvvetli yükseltgen olan hidroksil radikalleri oluşur. Ardından yarı iletken malzeme yüzeyine adsorplanan kirlilik kaynakları tam bir parçalanma tepkimesine uğrar ve zararsız ürünlere kadar parçalanır. Eğer fotokataliz ortamında su bulunmasaydı, yükseltgen olan hidroksil ve peroksit radikalleri oluşmayacağından fotokatalitik parçalanma hızı önemli derecede yavaşlayacaktır.

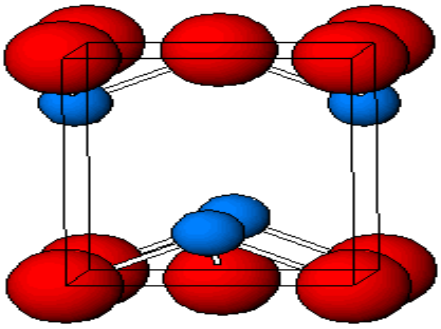
### 3.3.2.6. Fotokatalizör miktarının etkisi

Maksimum fotokatalitik aktivite sağlayan katalizör miktarının belirlenmesi fotokatalitik tepkimelerde gereklidir. Çünkü yarı iletken yüzeyine düşen ışın fotonlarının tamamen soğurulabilmesi sağlanır ve gereksiz yere fazla miktarda yarı iletken kullanılmamış olur. Bu şekilde optimum katalizör miktarının ne olacağı aynı zamanda ortamdaki kirlilik derişimi ile doğrudan ilişkili olduğu söylenilebilir.

Fotokatalitik tepkimelerde katalizör miktarının etkisini anlayabilmek için tepkimenin gerçekleştirildiği ortamı göz önüne alınırsa iki farklı şekilde değerlendirmek gerekir. Eğer tepkime, katalizör ve kirlilik moleküllerinin bir arada bulunduğu bir süspansiyonda gerçekleştiriliyorsa, katalizör miktarı değiştikçe katalizörün fotokatalitik aktivitesi de değişecektir. Fakat maksimum miktarının ne kadar olacağı, katalizörün sentez yöntemine, yüzey özelliklerine (tanecik boyutu, yüzey alanı vb) ve parçalanacak moleküllerin yapısına önemli derecede bağlıdır. Yani bu ortamlarda katalizör miktarı belli bir orana kadar arttıkça, doğrusal olarak kirlilik oluşturan moleküllerin fotokatalitik parçalanma hızı da artış göstereektir. Fotokatalitik parçalanma hızı, katalizör miktarının optimum miktarının üzerinde olduğu zaman ise yavaşlamaya başlayacaktır. Bu azalmanın farklı nedenleri olabilir. Katalizör miktarı arttıkça, süspansiyon içerisinde gönderilen ışın etkisi ile uyarılarak aktif hale geçen yarı iletken taneciklerin yanında, ışın ile etkileşemediği için temel halde kalmış tanecikler de olacaktır. Uyarılmış ve temel halde duran tanecikler daha fotokataliz tepkimesi başlamadan, birbirleri ile çarpışarak, fotokatalitik aktivite gösterecek taneciklerin deaktive olmasına neden olabilecektir.

### 3.3.3. SnO metal oksit nanoparçacıklarının özellikleri ve uygulama alanları

Nanoyapıdaki metal oksitler çok iyi mekanik, optik, manyetik ve fiziksel özelliklere sahip olduklarından dolayı son zamanlarda çok fazla ilgi çekmektedirler. Bu metal oksitler arasında geniş bir bant aralığına sahip SnO parçacıkları (Eg= 2,7-3,2 eV) (Şekil 3.7.) katalizör, güneş hücreleri, lityum iyon bataryaları için elektrot materyali uygulamalarında sıklıkla kullanılan bir metal oksittir. Nanoyapıdaki metal oksitlerin sentez parametreleri değiştirilerek morfolojik yapısı, partikül boyutu ve kristal özellikleri rahatlıkla kontrol edilebilir.



**Molekül formülü: SnO**
**Molekül ağırlığı: 134.709 g/mol**
**Renk: Susuz iken siyah veya kırmızı toz, hidratlı iken beyaz toz**
**Erime noktası: 1080 °C**
**Yoğunluk: 6.45 g.cm$^{-3}$**

Şekil 3.7. SnO kristal yapısı ve özellikleri

SnO, kalay (II) oksalatın kontrollü ısıtılması (kalayın inert ortamda veya $CO_2$ atmosferi altında ) ile elde edilebilir (Denklem 3.3.)

$$Sn(COO)_2 \cdot 2H_2O \rightarrow SnO + CO_2 + CO + 2\,H_2O \qquad \text{Denklem 3.3.}$$

SnO nanopartikülleri uygulama alanları şu şekildedir:

- ✓ Sensör çalışmalarında (Kuang ve ark 2008),
- ✓ Lityum iyon bataryalarda (Ning ve ark 2009),
- ✓ Güneş pillerinde (Abanades-Velasco ve ark 2010),
- ✓ Fotokataliz çalışmalarında (Cui ve ark 2015)

gibi pek çok alanda kullanılmaktadır.

# 4. MATERYAL VE YÖNTEM

## 4.1. Kimyasal Maddeler

Tüm kimyasal reaktifler analitik olarak sınıflandırılmış ve herhangi bir saflaştırma işlemine tabii tutulmadan kullanılmıştır. Kullanılan kimyasal malzemeler aşağıda verilmiştir.

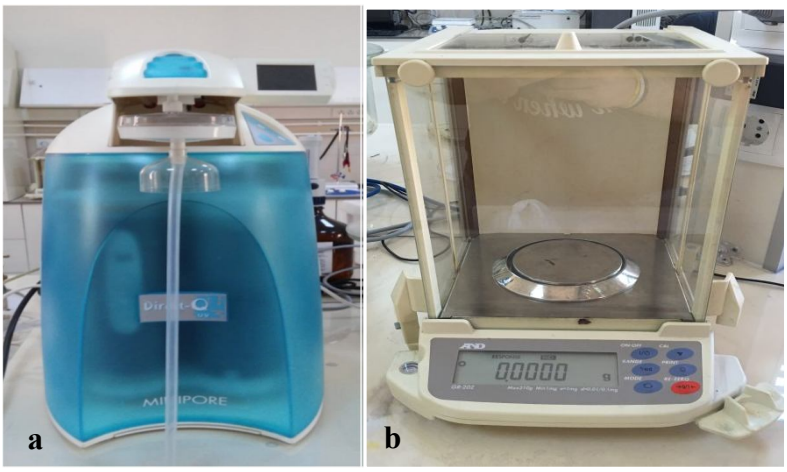
- ✓ Kalay (II) klorür dihidrat ($SnCl_2.2H_2O$) (Alfa Aesar) –
- ✓ Sodyum hidroksit (NaOH, Merck),
- ✓ Etanol ($C_2H_6O$, 96%, Merck)
- ✓ Triton ™ X-100 (Sigma Aldrich) (yüzey aktif madde).

Deneysel aşamalarda Millipore Milli-Q deiyonize su kullanılmıştır. Fotokataliz deneyleri sırasında kullanılan $O_2$ gazı ise, AR Oksijen LTD.ŞTİ.'den temin edilmiştir.

## 4.2. Deneysel Cihaz, Araç ve Gereçler

Partiküller 100-1250 rpm arası karıştırma hızına sahip Heidolph MR3001K model manyetik karıştırıcı üzerinde 400 rpm karıştırma hızıyla karıştırıldı.

Çözeltilerin ve boyaların hazırlanmasında kullanılan saf su Millipore Direct-Q cihazından sağlanmıştır (Şekil 4.1). Sentez malzemelerinin tartımı için AND marka hassas terazi kullanıldı.



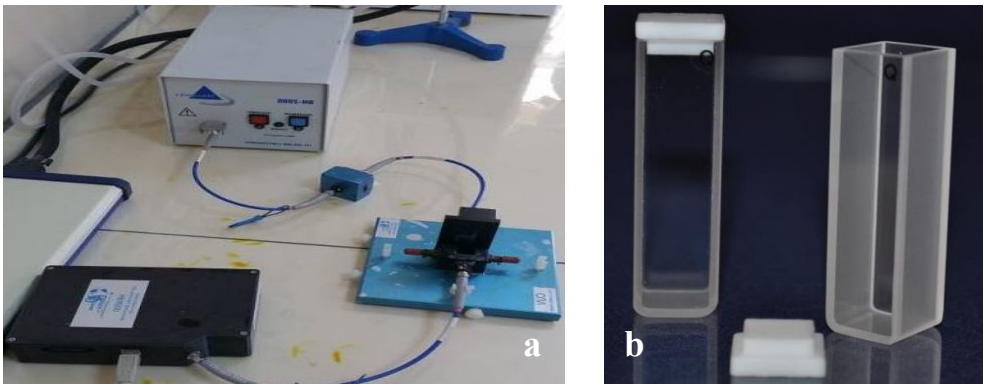

**Şekil 4.1. a)** Deneylerde kullanılan saf su cihazı, **b)** hassas terazi.

Sentez çalışmalarında SnO nanotaneciklerinin son ürün olarak elde edilmesinde Cryste marka vakumlu etüv kullanılmıştır (Şekil 4.2.).




**Şekil 4.2.** Cryste marka vakumlu etüv

SnO nanopartiküllerinin boya çözeltilerindeki fotokatalitik aktivite ölçümlerini yapabilmek için, Şekil 10a'daki Ocean Optics HR 4000 marka spektrofotometresi kullanılarak 1 cm ışık geçiş yoluna sahip kuvartz küvetler (Şekil 4.3.) vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir.




**Şekil 4.3.a)** Fotokataliz çalışmalarında kullanılan spektrofotometre, **b)** fotokatalitik bozunma ölçümünde kullanılan kuartz küvet.

IR spektroskopisinde amaç, herhangi bir bileşiğin yapısı (bağ, bağ oluşumu veya kaybolması) hakkında bilgi sahibi olmak veya yapısındaki değişiklikleri incelemektir. SnO nanopartiküllerinin yapılarını incelemek ve yapıdaki değişimleri (bağ oluşumu veya kaybolması) gözlemlemek amacıyla Şekil 4.4.'deki Perkin Elmer model Fourier Transform İnfrared (FT-IR) spektrofotometresi kullanılmıştır.



**Şekil 4.4.** Deneylerde kullanılan FTIR spektrofotometresi

SnO nanopartiküllerinin ısıl analiz yöntemi ile termal kararlılığını ölçmek için, Diferansiyel taramalı kalorimetri yöntemine (DSC) başvurulmuştur. Termal kararlığın analizi için Şekil 4.5'te gösterilen Perkin Elmer 4000 marka cihaz kullanılmıştır.



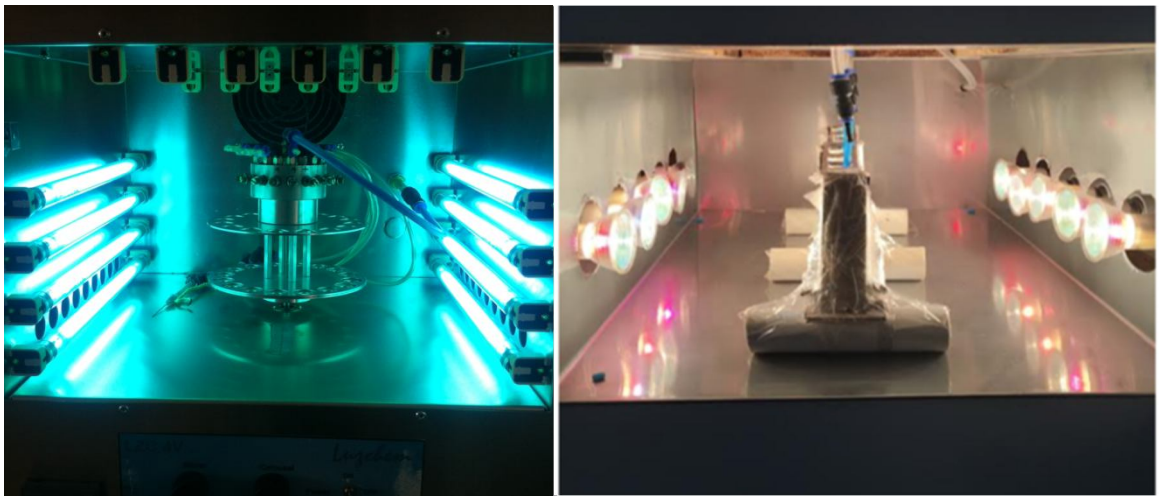
**Şekil 4.5.** Deneylerde kullanılan DSC cihazı

SnO nanopartiküllerinin optik özellikleri Diffüz reflektans spektrometresi yöntemiyle (DRS) analiz edilmesi için Şekil 4.6.'daki Hitachi U3900 marka cihaz kullanılmıştır.




**Şekil 1.** Deneylerde kullanılan DRS cihazı

UV ışık altındaki fotokatalitik uygulamalar Luzchem marka fotoreaktörde (Şekil 5.7.b.), halojen ışık altındaki fotokatalitik uygulamalar ise laboratuvar ekibimiz tarafından yaptırılan halojen fotoreaktörde (Şekil 4.7.b.) gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 4.7.** Fotokataliz çalışmalarının gerçekleştiği **a)** UV fotoreaktör, **b)** halojen fotoreaktör

SnO nanotaneciklerinin; kristal yapısının incelenmesi için, X-ışını kırınımı (XRD) analizi yöntemine başvuruldu. Analiz, Shimadzu XRD-6000 X-ışını difraktometresi ile gerçekleştirildi. Analiz koşulları; 20-70° tarama aralığında, 2°/dk tarama hızında olup, Cu Kα radyasyonu (k=0.15418 nm) kullanıldı.

Sentezlenen ürünlerin yüzey morfolojileri analizi ZEISS Evo LS 10 taramalı elektron mikroskopu ve Jeol 2100F 200 kV RTEM transmisyon elektron mikroskopu kullanılarak gerçekleştirildi.

Numunelerin kimyasal bileşimi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi (PHI VersaProbe) kullanılarak araştırılmıştır.

Hazırlanan SnO nanotaneciklerinin PL spektrumu ise, bir HITACHI F-2700 floresan spektrofotometre kullanılarak kaydedildi.

## 4.3. Kullanılan Deneysel Yöntemler

### 4.3.1. XPS spektroskopisi

X- ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) elektronları enerjilerine göre sınıflandıran bir yüzey analiz tekniğidir. XPS tekniği katalitik ve fotokatalitik

uygulamalarda kullanılan malzemelerin yüzeylerindeki aktif uçların ve konumlarının belirlenmesinde, metallerin, yarı iletkenlerin oksitli yüzey tabakalarının bileşiminin saptanmasında ve yüzeylerin kimyasal bileşimini kalitatif ve kantitatif olarak analiz etmede kullanılır. XPS tekniğinde hidrojen elementi referans olarak alınmakta ve bu yüzden analiz sonucuna yansımamaktadır (Gündüz 2011).

Sentezlenen SnO nanoparçacıklarının X-Ray fotoelektron Spektroskopisi ile yüzey analizi için SPECS EA 300 cihazı kullanılmıştır.

### 4.3.2. XRD spektroskopisi

Elektromanyetik güneş spektrumunda güneş ışınımı dalga boylarına göre sınıflandırılmaktadır. Dalga boyu şiddetine göre sınıflandırmada X-ışını ultraviyole ışından daha kuvvetlidir. Ancak Gama ışınından ise daha zayıf enerjilidir (daha uzun dalga boyu). Bu şekilde X ışınlarının kırınma esasına dayanarak, küçük boyutlara sahip malzemelerin yapısal özelliklerinin ve bilinmeyen yapılarının tayin edilmesi için kullanılan tekniğe X ışını kırınımı spektroskopi denir.

X-ışını kırınımı (XRD), kristal bir malzemenin niteliksel ve niceliksel analizi için kullanılan çok yönlü, tahribatsız bir tekniktir. Bu deneysel teknik ile kristalin kafes sabitleri, bilinmeyen malzemelerin tanımlanması, tek kristal ve polikristallerin yönlenme, gerilme, gerinim, doku, film kalınlığı vb. dahil olmak üzere yığın katıların genel yapısını belirlenmeye çalışılmaktadır.

X-ışınları, hem dalgaların hem de parçacıkların özelliklerine sahip olan kısa dalga boylu, yüksek enerjili elektromanyetik radyasyonlardır. Bunlar, hem foton enerjisi (E) hem de dalga boyu, λ (lamda - zirveler arasındaki mesafe) ve frekans ν (nu - bir birimdeki bir noktaya geçen zirveler sayısı) açısından tanımlanabilmektedir.

Foton durumunda enerji, frekans veya dalga boyu arasındaki ilişki şöyledir (Denklem 4.1.):

$$E=h\nu=\frac{hc}{\lambda} \qquad \text{Denklem 4.1.}$$

Yukarıdaki sabit değerleri denklemde yerlerine koyarak aşağıdaki ilişki bulunur (Denklem 5.2.):

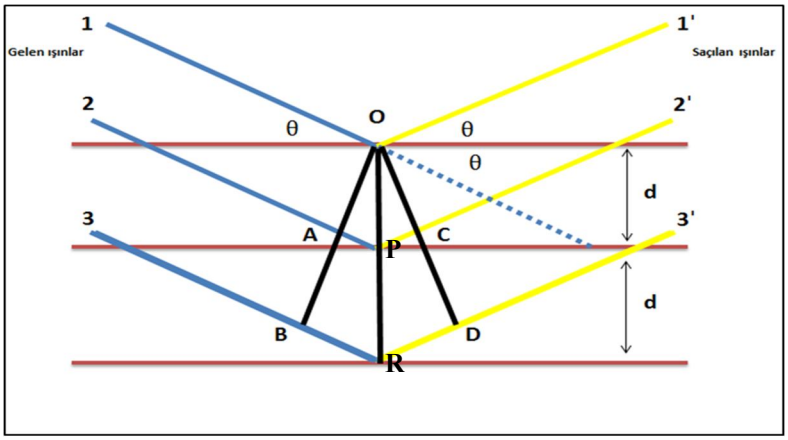
$$\lambda=\frac{12.4}{E}\ (\text{KeV}) \qquad \text{Denklem 4.2.}$$

X-ışınları, yüksek enerjili elektronlar metal hedef ile çarpıştığında üretilir. Tüm X-ışınları tüpleri, iki elektrot içerir; genellikle topraklanmış bir anot (metal hedef) ve kırınım çalışması için normal olarak 30 KV ila 50 KV arasındaki negatif potansiyelde korunan bir katot ile çalışmaktadır. Işın (yani elektronlar) ve hedef arasında oluşan etkileşim, bir enerji kaybına neden olacaktır. Yüksek enerjili elektronlar, beyaz radyasyona neden olan anot materyali ile çarpışmalarla hızla yavaşlarlarsa, sürekli bir spektrum oluşur. Ancak her elektron aynı şekilde yavaşlarsa da, bazıları bir darbede durur ve bir anda tüm enerjilerini serbest bırakır; diğerleri ise hedefin atomlarıyla karşılaştıklarında bu şekilde saptırır ve hepsi kadar tüm kinetik enerjisinin kesirlerini sırayla kaybederler. Bir darbede durdurulan elektronlar, enerji kaybına eşit maksimum enerji (dalga boyu) fotonları üretirler (Ma Y ve Dabour 2004).

Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen malzemelerin XRD analizi için Selçuk Üniversitesi İLERİ TEKNOLOJİ ARAŞ. UYGULAMA MRKZ. MÜD.'ü bünyesinde bulunan BRUKER D8 ADVANCE X-Işını Kırınım cihazından faydalanılmıştır.

**Bragg Yasası**

X-ışını demeti bir kristal yüzeyine θ açısı ile gelir ve bir kısmı yüzeydeki atomlar tarafından saçılır. X-ışını demetinin saçılmayan kısmı, atomların ikinci tabakasına girer ve burada da bir kısmı saçılmaya uğrar. Kalan saçılmayan kısım ise üçüncü tabakaya geçer. Işın demetinin kırılması sonucu düzgün kristal merkezleri oluşmaktadır. Bu durum, bir yansıtıcı gratingin görünür ışını kırması olayı ile aynıdır (Şekil 4.8.). Kırılmanın gerçekleşebilmesi için, (1) atom tabakaları arasındaki mesafenin, ışının dalga boyuyla aynı büyüklükte olması, (2) ışını saçan merkezlerin çok düzgün yapılı olması gerekir.




**Şekil 4.8.** X ışınlarının bir kristal tarafından kırılması

W. L. Bragg X-ışınlarını Şekil 4.8.'deki gibi bir kristale göndererek incelemeler yapmıştır. Burada, dar bir ışın demeti bir kristal yüzeyine θ açısı ile çarpmaktadır; O, P ve R konumundaki atomlarla ışının etkileşimi saçılmaya yol açar. Mesafe,

$$AP + OC = n\,\lambda \qquad \text{Denklem 4.3.}$$

denklemiyle verilir, n bir tam sayıdır. Saçılan ışın OCD deki faz içinde bulunur ve kristalin X-ışınını yansıtması beklenir. Burada,

$$AP = PC = d \sin\theta \qquad \text{Denklem 4.4.}$$

eşitliği vardır. d, kristalin düzlemler arasındaki uzaklığı gösterir. Buna göre, θ açısı ile gelen demetin yapıcı (ışın şiddetini artırıcı) etkisi olması için

$$n\,\lambda = 2d \sin\theta \qquad \text{Denklem 4.5.}$$

bağıntısının bulunması gerekir. Bu eşitliğe Bragg denklemi denir. Yani, bir kristale gönderilen X-ışınları kristalden sadece, gelen ışının aşağıdaki,

$$\sin\theta = \frac{n\,\lambda}{2d} \qquad \text{Denklem 4.6.}$$

Diğer tüm açılarda ışını yok edici etkiler oluşur (Anonim 2017)

Taneciklerim kristal boyutunu bulmak için Debye Scherrer formülünden faydalanılmaktadır.

$$d=\frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \qquad \text{Denklem 4.7.}$$

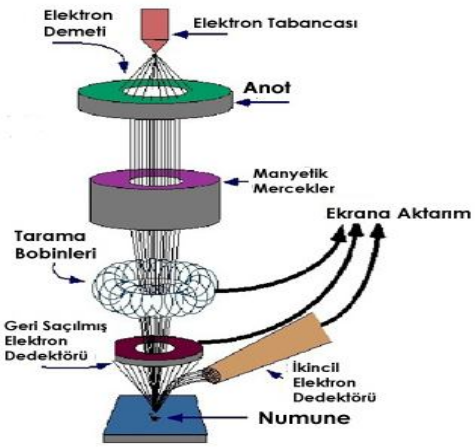
Bu eşitlikte d kristal boyutu, k Scherrer sabtini, β maksimum pikin genişliğini ve Θ Bragg kırınım açısını ifade etmektedir.

### 4.3.3. SEM

SEM katı bir yüzeyin yüksek vakum altında çok ince bir tabakasını incelemek için odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak yüksek çözünürlükte görüntü elde eden bir elektron mikroskobu türüdür. Elektronlar numunede bulunan atomlarla etkileşerek numune yüzeyindeki morfoloji, kompozisyon ve maddenin fiziksel ve kimyasal yapısı hakkında bilgiler içeren farklı sinyaller üretir. Elektron demeti hücresel tarama düzeni ile çizgi halinde yüzeyi tarar ve başlangıç noktasına gelinir. Ardından belirlenen aralıklarla tekrar çizgi halinde taranarak demetin konumu, algılanan sinyalle eşleştirilerek görüntü oluşturulur (Şekil 4.9.)

SEM'de elektron demetleri tarafından uyarılan numunelerin atomlarından yayılan ikincil elektronlar ile yüksek çözünürlükte görüntü oluşturulmaktadır. Numunenin farklı noktalarından kopan ve yayılan ikincil elektronların sayısındaki değişim öncelikle demetin yüzeyle buluşma açısına, yani yüzeyin özelliklerine bağlıdır.

İkincil elektronların yanında geri saçılan elektronlar, karakteristik X-ışınları, ışık (katot ışını), numune akımı ve aktarılan elektronlarla da numuneden çeşitli sinyaller elde edilerek amaca uygun topografi ve kompozisyon analizleri yapılır.




**Şekil 4.9.** SEM yönteminin çalışma prensibi

SEM ile görüntüleme yönteminin avantajları arasında yüksek çözme gücüne, yüksek çözme derinliğine ve yüksek çözünürlükte büyütme özelliğine sahip olması gösterilebilir. Dezavantajları ise; vakum ortamında gerçekleşmesi, iletken numunenin olması ve bakım masraflarının çok pahalı olması söylenebilir (Anonymous 2017).

### 4.3.4. DRS

Esnek saçılım spektroskopisi olarak bilinen Diffüz Yansıtma Spektroskopisi (DRS), bir orta geçirilir ışık olarak üretilen karakteristik yansıma spektrumu ölçen bir tekniktir. Ana mekanizma kaydedilir yansıtma spektrumunu üretmek için dalga boyu ile değişir, her ikisin de emme ve dağıtma vardır. Bu spektrum, ölçülen optik özellikleri ve ortamın yapısı hakkında bilgi içerir.

Diffüz yansıtma spektroskopisi, mid-IR ve NIR spektrum aralıkları içinde toz haline getirilmiş ya da kristal malzeme için mükemmel bir örnekleme aracıdır. Ayrıca, dirençli katı madde örneklerinin analizi için kullanılabilir. Dağınık yansıma bir ısıtma odası donanımı ile yapılandırarak sıcaklık ve kataliz etkisini incelemek için kullanılabilir (Gündüz 2011).

### 4.3.5. FT-IR Spektroskopisi

Fourier Transform Infrared (FTIR) spektroskopisi, kızılötesi(IR) radyasyonun absorpsiyonu ile kimyasal bağların gerilme büzüme, bükülme gibi titreşimlerinin ölçülmesini sağlayan fizikokimyasal bir yöntemdir. FT-IR spektrometre cihazları ile geniş bir spektrum aralığında spektral veriler alınmaktadır. Bu yöntemle organik veya inorganik yapıdaki katı, sıvı ve gaz numunelerin, kızılötesi(IR) aktif molekül özellikleri kullanılarak kalitatif ve kantitatif analizlerini çok hızlı bir şekilde yapmak mümkündür.

IR bölgesinde kimyasal bağların titreşimlerindeki değişim ve absorbsiyon özellikleri spektral piklerin oluşmasını sağlar. Her fonksiyonel grup kendine özgü titreşim sıklığına sahiptir ve her IR ışık dizisi (spektrum) özgüldür

IR spektroskopisi, değişik fonksiyonel grupların bulunup bulunmadığını belirlemede kullanılan basit ve hızlı bir tekniktir. Bütün spektroskopilerde olduğu gibi IR spektroskopisi de moleküllerin ya da atomların elektromanyetik ışınımla etkileşmesine dayanır. IR ışınları, organik bileşiklerin atomların ve atom gruplarının bunları bağlayan kovalent bağlar etrafında artan genlikte titreşmelerine sebep olur. IR

ışığı (Bazı moleküllerin görünür, ultraviyole ya da yüksek enerjili ışınla etkileştiğinde gözlenen elektron uyarılması için yeterli enerjiye sahip değildir.) (Skoog 2013).

### 4.3.6. DSC yöntemi

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), bir materyalin ısı kapasitesinin (Cp), ısı vasıtasıyla nasıl değiştirildiğini anlamamız için yapılan termal analiz tekniğidir. Kütlesi bilinen numune ısıtılması ya da soğutulmasıyla ısı kapasitesindeki değişikle ısı akışındaki değişikliklerin izlenilmesiyle elde edilir. Bu şekilde ergime, camsı geçişler, faz değişimleri ve sertleştirme gibi geçişlerin algılanmasını sağlar. DSC en büyük avantajı, malzemedeki geçişlerin kolay ve hızlı bir şekilde görülebilmesi için kullanılır. DSC termal metotlar arasında en çok kullanılanıdır.

Diferansiyel tarama kalorimetresinde grafikler, numune ve referans arasındaki ısı farkının sıcaklığa karşı çizilmesiyle elde edilir. Grafiklerde görülen piklerin altında kalan alanlar reaksiyon esnasında numune tarafından verilen ya da alınan ısıyla, piklerin yükseklikleri de reaksiyonun gerçekleşme hızıyla orantılıdır.

### 4.3.7. TEM

Elektronların dalga benzeri özellikleri ilk kez 1925 yılında Louis de Broglie tarafından, görünür ışıktan daha düşük bir dalga boyuyla öne sürülmüştür. 1926'da H. Busch, bir elektromanyetik alanın elektronlar üzerinde odaklayıcı bir mercek görevi yapabileceğini ortaya koydu. İlk elektron mikroskopu 1932'de Ernst Ruska tarafından yapılmıştır. Araştırması için, 1986'da Binnig ve Nobel ödülü ile ödüllendirildi. Rohrer tarama tünel mikroskopını icat etti.

Elektron mikroskopu ışık mikroskobunda ulaşılan çözünürlüğün çok altındaki materyal yapılarını görselleştirmek için yeni ufuklar açtı. En çekici nokta, elektronların dalga boyunun atomlardan çok daha küçük olması ve atomik seviyenin çok altındaki ayrıntıları görmek en azından teorik olarak mümkündür. Çözünürlük çoğunlukla manyetik merceklerin kusurlarından dolayı elektron dalga boyu tarafından sınırlandırılmıştır.

70'li yılların ortalarında, kristal halinde materyallerin içindeki atomların tek tek sütunlarını çözebilen son yüzyıl ticari TEM'leri mevcuttu. Yüksek voltajlı elektron mikroskopları, yani 1 MV ila 3 MV arasındaki hızlandırıcı voltajlarda, elektronların

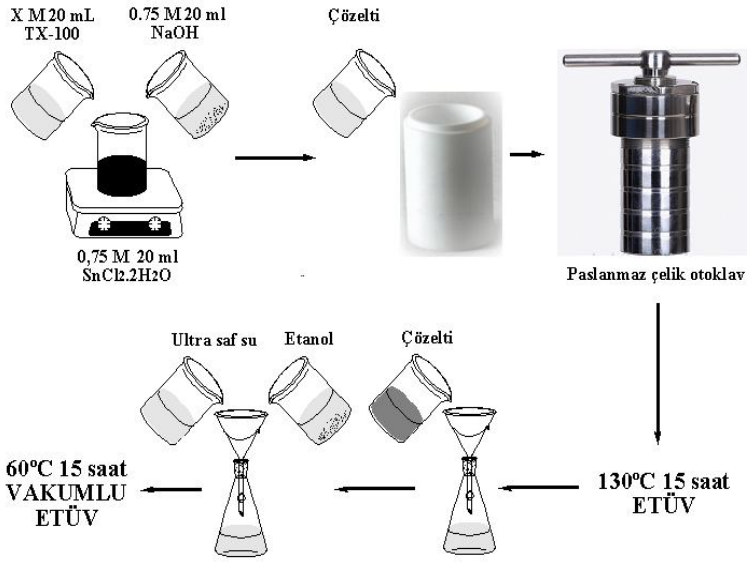
daha kısa dalga boyu avantajı vardır, ancak radyasyon hasarı da artmaktadır. Bu süreden sonra 200 kV - 400 kV arasında ara voltajlarla çalışan HRTEMler, daha önce 1MV'de elde edilene göre çok yüksek çözünürlük sağlayacak şekilde tasarlandı. Son zamanlarda, gelişmelerin çıkış dalgasını yeniden yapılandırdığı ve bilginin sınırına doğrudan yorumlanabilir çözünürlüğü geliştirdiği görülüyordu.

Yüksek çözünürlüklü elektron mikroskopisinde çözünürlüğü artırmak için yeni gelişmeler, 0.1 nm altındaki çözünürlüklere ulaşmak için bir monokromatör ve bir Cs düzelticinin kullanılmasıdır (Mogck 2004).

## 4.4. Yöntem

### 4.4.1. SnO nanotaneciklerinin sentezi

Başlangıç maddesi olarak 0.25 M, 20 ml $SnCl_2.2H_2O$ çözeltisi manyetik karıştırıcıda hazırladıktan sonra üzerine hızlı bir şekilde $Sn^{2+}$:TX-100, 1:0, 1:0.5, 1:1 ve 1:2 olacak şekilde X M, 20 ml TX-100 çözeltisi ilave edilip karıştırıldı. Homojen bir karışım elde edildikten sonra 0.75 M, 20 ml NaOH çözelti karışımın üzerine damla damla ilave edildi. Ardından 10 dk boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya devam edildi. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen çözelti bir teflon otoklava aktarılıp 130 °C'da 15 saat boyunca bekletildi. Oda sıcaklığına soğuduktan sonra santrifüjle ayrıldı ve çözelekte $Cl^-$ anyonu tükenene dek etanol ve su ile yıkandı. Ardından vakumlu etüvde 15 saat boyunca 60 °C'de kurutuldu (Şekil 4.10.).




Şekil 4.10. SnO nanotaneciklerinin sentez basamakları

### 4.4.2. Fotokatalitik Aktivitenin İncelenmesi

Üretilen SnO nanotaneciklerinin fotokatalitik aktiviteleri tekstil endüstrisinde farklı proses basamaklarında kullanılan metilen mavisi (MM) ve rodamin B (RdB) boyalarının UV ve halojen ışık kaynakları altında renginin giderilmesi vasıtasıyla incelenmiştir. UV ışık kaynağı olarak 254 nm'de bir emisyona sahip 8 adet Philips G15T8 model UV-C lamba (15 W, 41 cm uzunluğunda, 2.5 cm çapında) kullanılmıştır.

Halojen ışık kaynağı olarak ise, 250 ile 350 nm arasında emisyona sahip Pelsan JDR E27 model halojen reflektör lambaları (50 W, Çin) kullanılmıştır.

Belirlenen derişimlerdeki boya çözeltileri (MM veya RdB) kuartz küvetlere aktarılmış ve istenen miktarda katalizör ile karıştırılmıştır. Boya çözeltileri fotoreaktörlere yerleştirilmeden önce, SnO nanopartikülleri varlığında süspansiyon halde bulunan çözeltinin adsorpsiyon-desorpsiyon dengesini elde etmek için karanlık koşullar altında 60 dakika karıştırılmıştır. Dengeye ulaştıktan sonra (UV ya da halojen) ışık ile aydınlatılarak belirli aralıklarda çözeltinin UV-görünür bölde absorbsiyon spektrumları kaydedilerek boyanın absorbans değişimindeki, yani boya derişimindeki değişimler izlenmiştir. Fotokatalitik bozunma sırasında farklı zamanlarda kaydedilen absorpsiyon spektrumlarından boyanın maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyundaki ölçülen absorbans değerleri kullanılarak boya için % bozunma değerleri aşağıda verilen formüle göre hesaplanmıştır.

$$\%\ \text{Bozunma} = \frac{C_0\text{-}C}{C_0} \times 100 = \frac{A_0\text{-}A}{A_0} \times 100 \qquad \text{Denklem 4.8}$$

Burada, $C_0$ ve $A_0$ başlangıçtaki derişim ya da Absorbans değeri, C ve A t anındaki derişim ya da absorbans değeridir.

SnO nanoparçacıklarının fotokatalizör olarak tekrar kullanılabilirliğini araştırmak için, her iki boya için UV ve halojen ışık altında fotokatalitik çalışmalarda kullanılmıştır. Bunun için, 0.8 mg / mL SnO nanoparçacıkları ($1x10^{-5}$ M) MM veya RdB sulu çözeltilerine ilave edilmiş ve yukarıda bahsedilen fotokatalitik aktivite çalışmaları uygulanmıştır. Ölçümlerden sonra, katalizör çözeltiden santrifüj ve dekantasyon ile ayrılmıştır. Ayrılan katalizör, birçok kez deiyonize su ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Bundan sonra, fotokatalizör, fotokataliz denemeleri için tekrar kullanılmak üzere yeni bir boya çözeltisine ilave edilmiştir. Aynı deneysel işlem beş kez tekrarlanmıştır.

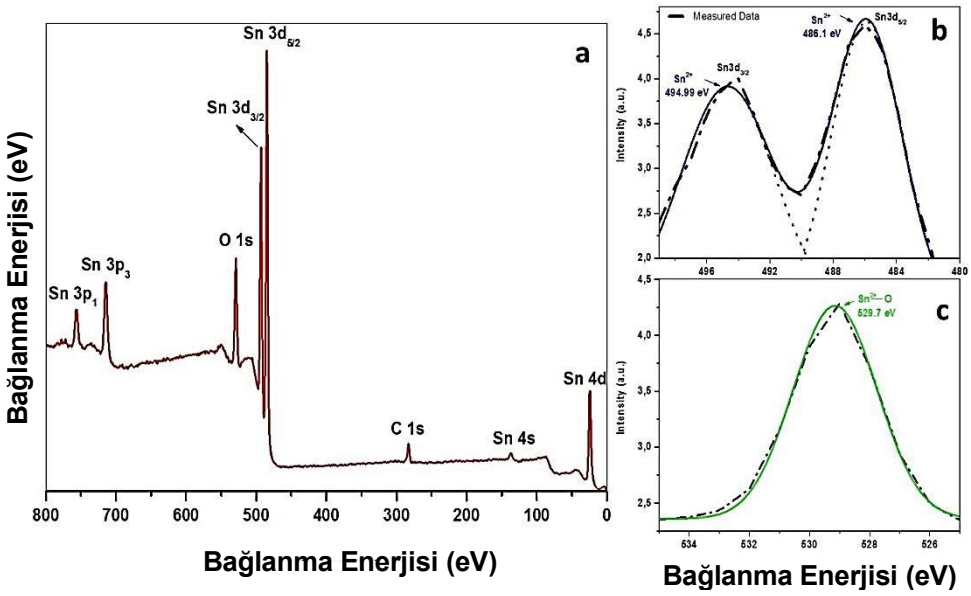
# 5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Deneysel çalışmalarımızın karakterizasyon ve fotokatalitik aktivite sonuçlarında 2017 yılında yayınlanan tez yayınımızdan faydanılmıştır (Haspulat ve ark 2017).

## 5.1. SnO Nanotaneciklerinin Karakterizasyonu

### 5.1.1. SnO nanotaneciklerinin XPS spektroskopi yöntemi ile incelenmesi

XPS tekniği numunelerin yüzey kimyasını incelemek için kullanılmaktadır. SnO nanopartiküllerinin kimyasal yapısı X-ray fotoeletron spektroskopisi (XPS) yöntemi ile incelenmiştir. Şekil 5.1'de SnO nanopartikülüne ait geniş taramalı XPS spektrumu, Sn3d XPS spektrumu ve O çekirdek seviyesi XPS spektrumu verilmektedir.

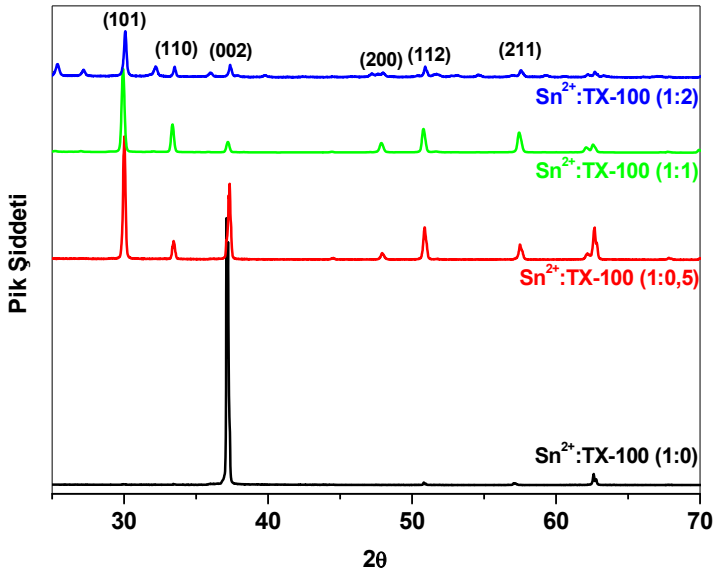



**Şekil 5.1.** a) Geniş taramalı XPS spektrumu, b) Sn 3d, c) O çekirdek seviyesi XPS spektrumu.

XPS spektrumu incelendiğinde $Sn3d_{5/2}$ ve $Sn3d_{3/2}$ elektron hallerinin pik noktaları 486.1 ve 494 eV'da, Sn-O electron hallerinin pik noktası ise 529.7 eV'de gözlenmiştir. Bu durum SnO kristal yapısıyla tamamen uyumludur (Liang ve ark 2010).

### 5.1.2. SnO nanotaneciklerinin XRD spektroskopisi yöntemi ile incelenmesi

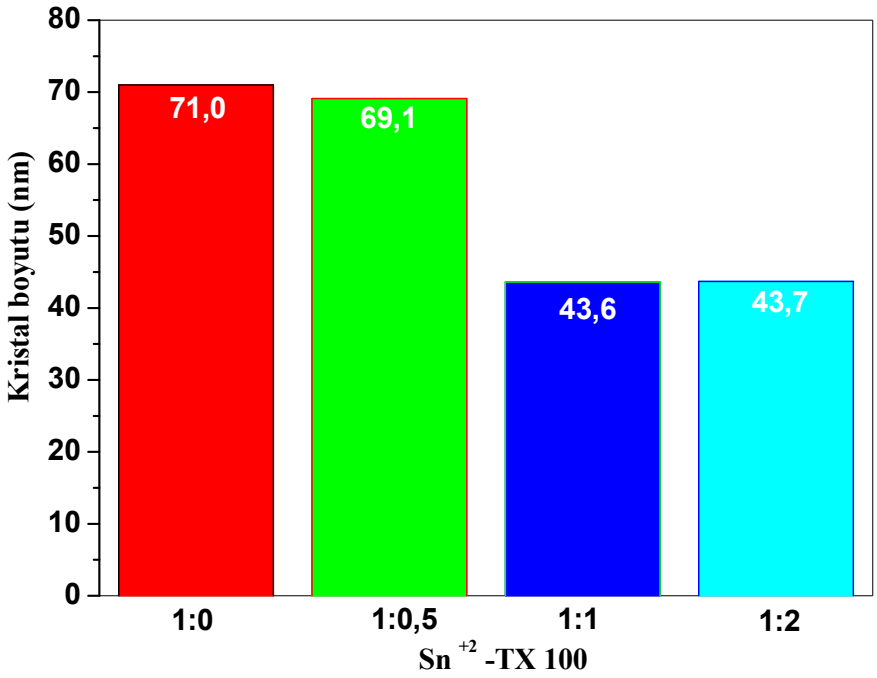
TX-100 varlığında sentezlenen SnO taneciklerinin kristal yapıları XRD yöntemiyle tayin edilmiştir. Şekil 6.2'de farklı $Sn^{2+}$:TX-100 oranlarında sentezlenmiş olan SnO taneciklerine ait XRD spektrumları verilmektedir.




**Şekil 2.** Farklı $Sn^{2+}$:TX-100 oranlarında sentezlenen SnO taneciklerine ait XRD spektrumları

Şekil 5.2'de görülen kırınım pikleri 29.869 º, 33.305 º, 37.153 º , 47.808 º, 50.765 º, 57.402º sırasıyla (101), (110), (002), (200), (112), (211) kristal düzlemlerine aittir. Sentezlenen bütün SnO taneciklerinin difraksiyon piklerinin tetragonal SnO (JCPDS 00-006-0395) kristal yapısıyla (a=b= 3,8020 Å ve c=4,8360 Å - $\alpha=\beta=\gamma=90°$) uyumlu olduğu görülmektedir. $Sn^{2+}$:TX-100, 1:0 iken (101), (110) ve (200) düzlemlerine ait difraksiyon pikleri spektrumda gözükmezken, (002) düzlemine ait pikin şiddeti maksimumdur. Bunun nedeni, numunenin tek bir düzlem üzerinde yoğun olarak yer alması ve (002) kristal düzlemine ait pik şiddetinin diğer pikleri baskılıyor olmasından kaynaklı olabilir. Ortamda TX-100 oranı arttıkça (101), (110) ve (200) düzlemlerine ait piklerin şiddeti önce artmış ancak oran daha da arttığında şiddetleri düşmeye başlamıştır. Ancak $Sn^{2+}$:TX-100, 1:0 iken spektrumda maksimum pik şiddetinde olan (002) düzlemine ait pikin şiddeti TX-100 oranının artmasıyla azalmaya devam etmiştir. Spektrumda sentez ortamından kaynaklı herhangi safsızlığa ait XRD piki tespit edilmemiştir. XRD spektrumdan da açıkca anlaşılacağı gibi sentezlenen tanecikler saf SnO kristal yapısındadır.

Farklı $Sn^{2+}$:TX-100 oranlarında sentezlenen SnO nanotaneciklerinin Debye-Scherrer formülüne göre kristal boyutları hesaplanmıştır (Şekil 5.3.).

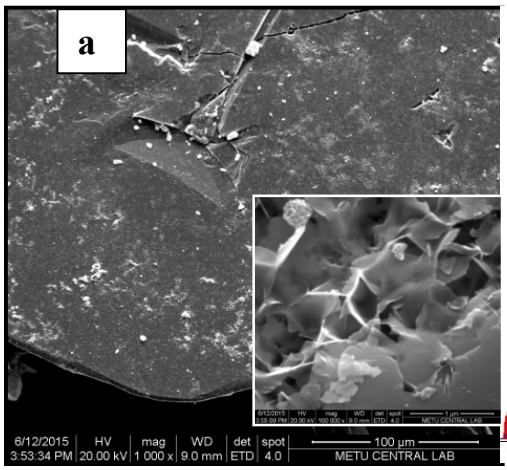


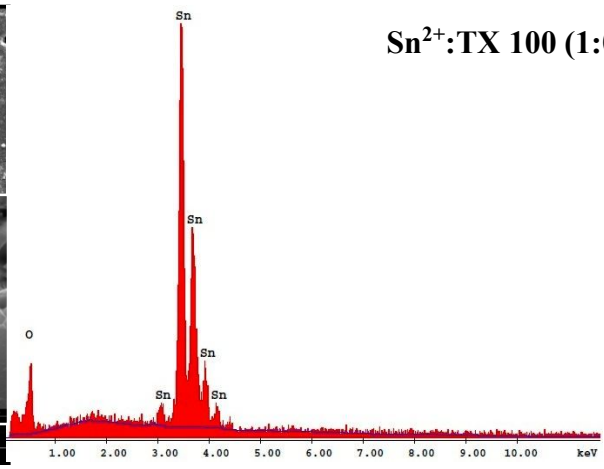

**Şekil 5.3.** Farklı $Sn^{2+}$:TX-100 oranlarında sentezlenen SnO nanotaneciklerinin kristal boyutları

Özellikle, hidrotermal sentezde, TX-100 kullanımı ile ortalama kristal boyutu 71 nm'den 43.6 nm'ye düşmüştür. Genel olarak, nanoparçacıkların oluşumunda iki basamak vardır: önce, kristal çekirdek oluşur ve ikinci olarak, oluşan çekirdeğin büyümesi. Bir yüzey aktif madde, sentez prosedürüne uygulandığında, muhtemelen kristal çekirdeğin yüzeyindeki yüzey aktif maddenin adsorpsiyonu nedeniyle, kristallerin büyümesini engellenmiştir. Ek olarak yüzey aktif maddenin adsorpsiyonu da nanoparçacıkları stabilize etmesi beklenir (Vaiano ve ark 2015).

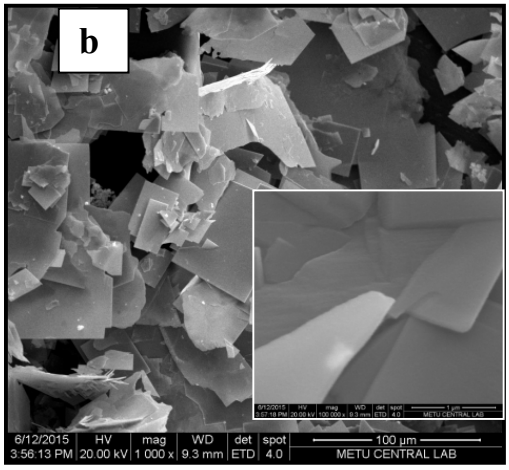
### 5.1.3. SnO nanotaneciklerinin SEM yöntemi ile incelenmesi

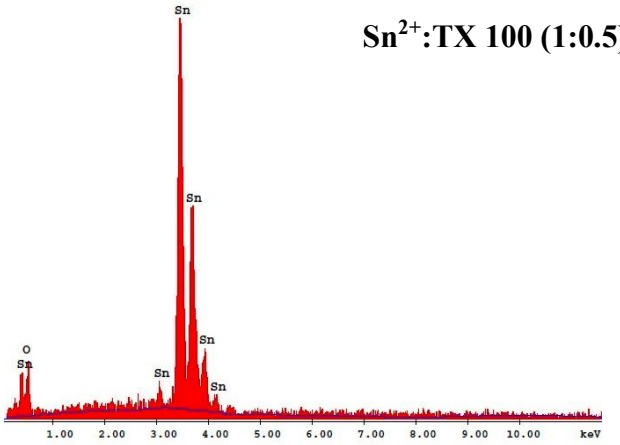
Farklı $Sn^{2+}$:TX-100 oranlarında sentezlenen SnO nanotaneciklerinin morfolojik yapısı SEM yöntemiyle incelenmiştir ve yapısında bulunan elementlerin tayini ise EDX yöntemiyle tayin edilmiştir. Şekil 5.4'de farklı $Sn^{2+}$:TX-100 oranlarında sentezlenen SnO nanotaneciklerinin SEM fotoğrafları ve EDX analiz sonuçları verilmiştir.



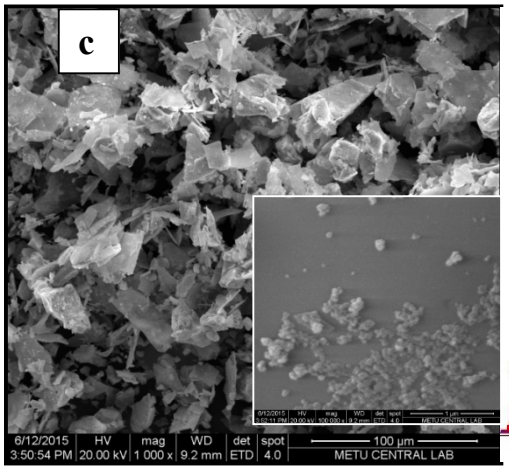



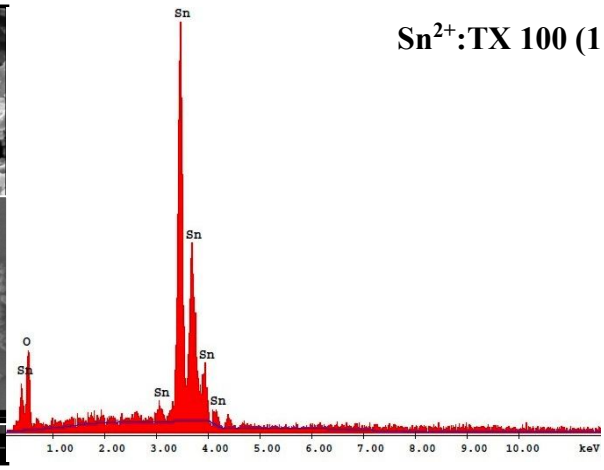

**$Sn^{2+}$:TX 100 (1:0)**



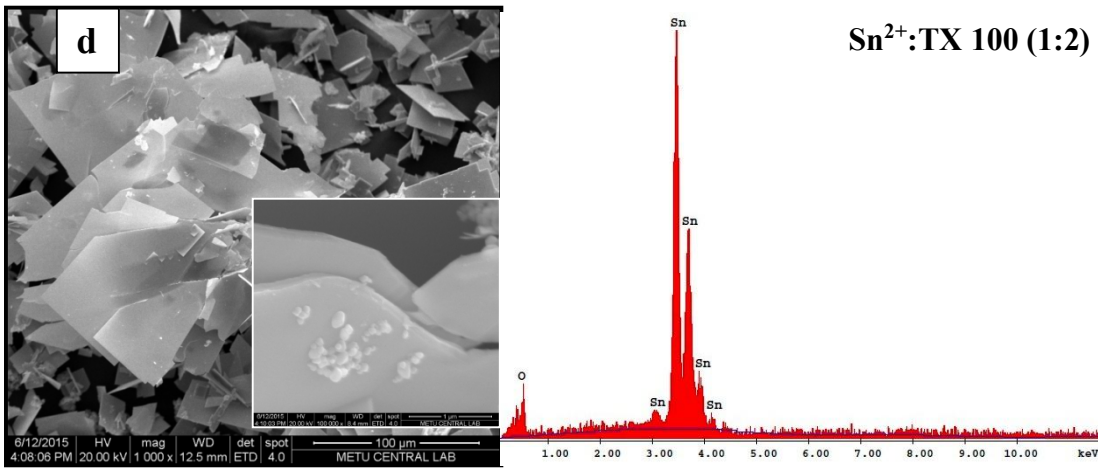




**$Sn^{2+}$:TX 100 (1:0.5)**




**$Sn^{2+}$:TX 100 (1:1)**




**Şekil 5.4.** Farklı $Sn^{2+}$:TX-100 oranlarında sentezlenen SnO nanotaneciklerinin SEM fotoğrafları ve EDX analizleri **a)** $Sn^{2+}$TX-100; 1:0 **b)** $Sn^{2+}$:TX-100; 1:0,5 **c)** $Sn^{2+}$:TX-100; 1:1 **d)** $Sn^{2+}$:TX-100; 1:2

SEM fotoğrafları incelendiğinde sentez ortamında bulunan TX-100 sürfaktantının oranı morfolojik yapıyı çok fazla etkilemektedir. Sentez ortamında TX-100 sürfaktantı bulunmadığında morfolojik yapı kompakt bir görünümde (Şekil 5.4.a) iken ortama TX-100 sürfaktantının eklenmesiyle birlikte morfolojik yapı plakalar (Şekil 5.4.b, c, d) şeklinde olmaktadır. $Sn^{2+}$:TX-100 oranın 1:1 ve 1:2 olduğu durumlarda ise morfolojide hem plaka yapılar hem de küresel yapılar görülmektedir. Ortama yüzey aktif madde eklenmesi ve ortam pH'ınında değişmesi morfolojik yapıyı etkilediği düşünülmektedir. Farklı $Sn^{2+}$:TX-100 oranlarında sentezlenen SnO nanopartiküllerinin EDX analiz sonuçları ise Tablo 6.1'de özetlenmiştir.

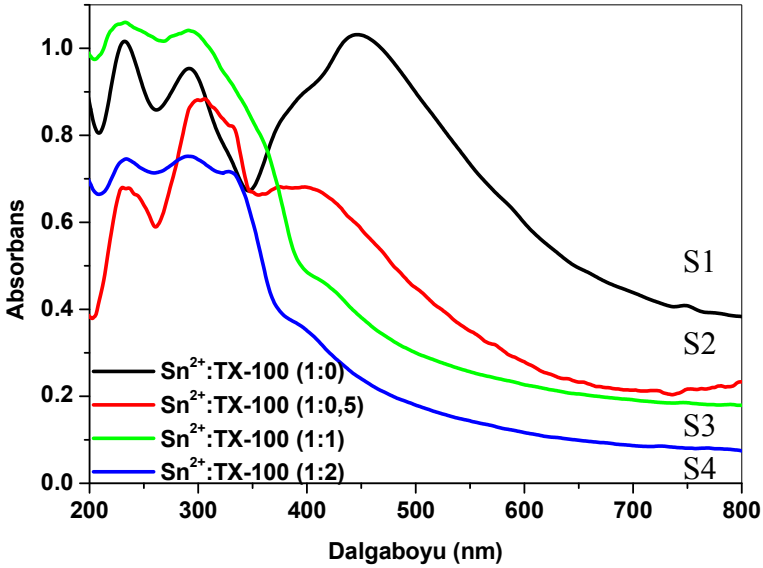
**Tablo 1.** Farklı $Sn^{2+}$:TX-100 oranlarında sentezlenen SnO nanopartiküllerinin EDX analiz sonuçları

| $Sn^{2+}$:TX 100 | Element | % w | % a |
|---|---|---|---|
| **1:0** | O | 20.31 | 65.00 |
| | Sn | 79.69 | 35.00 |
| **1:0,5** | O | 17.21 | 60.64 |
| | Sn | 82.79 | 39.36 |
| **1:1** | O | 12.74 | 51.97 |
| | Sn | 87.26 | 48.03 |
| **1:2** | O | 11.92 | 50.10 |
| | Sn | 88.08 | 49.90 |

### 5.1.4. SnO nanotaneciklerinin DRS yöntemi ile incelenmesi

Farklı $Sn^{2+}$:TX-100 oranlarında sentezlenen SnO nanotaneciklerinin spektroskopik özelliklerini incelemek amacıyla UV-difüz reflektans cihazı kullanıldı.

Şekil 5.5.'te farklı $Sn^{2+}$:TX-100 oranlarında sentezlenen SnO nanotaneciklerine ait UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları görülmektedir.




**Şekil 3.** Farklı $Sn^{2+}$:TX-100 oranlarında sentezlenen SnO nanotaneciklerine ait UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları

Şekil 5.5. incelendiğinde $Sn^{2+}$:TX-100 oranı 1:0 iken sentezlenmiş olan SnO nanotaneciğinin 210- 260 nm ve 260- 350 nm dalgaboyu aralığında iki adet dar ve keskin absorpsiyon bandı ve bir adet 350-700 nm dalgaboyu aralığında geniş absorpsiyon bandı bulunmaktadır. TX-100 oranının artmasıyla birlikte 350-700 nm dalgaboyu aralığındaki geniş ve yayvan absorpsiyon bandının şiddeti düşmüştür ve maksimum dalga boyu maviye kayarak bir absorpsiyon bandı meydana getirmiştir ($Sn^{2+}$:TX-100; 1:0,5). Ancak sentez ortamındaki TX-100 oranının daha da artmasıyla birlikte bu bandın şiddeti daha fazla azalmış ve tamamen ortadan kaybolmuştur.

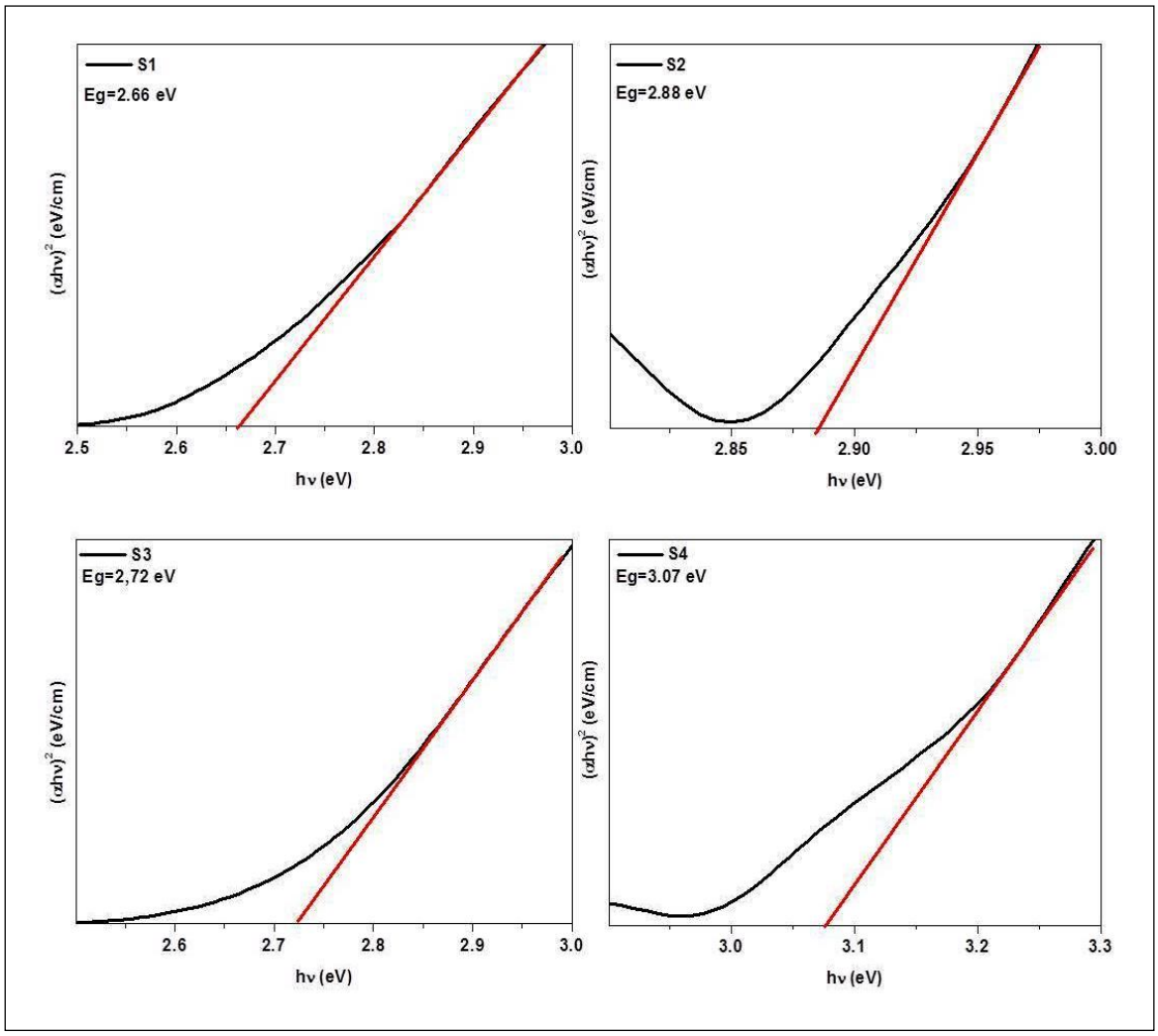
SnO nanotaneciğinin optik bant boşluğunu hesaplayabilmek için öncelikle absorpsiyon katsayısı ile bant boşluğu arasındaki ilişkiyi kurmak gerekir.

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - Eg) \qquad \text{Denklem 5.1.}$$

Burada; α, absorpsiyon katsayısı, Eg, optik bant boşluğu, hν, uyarılan foton enerjisi, B, elektron geçişine bağlı bir bir faktör (direkt yada indirekt geçiş), n, direkt elektron geçişi için 2, indirekt elektron geçişi için ½ olarak alınır.

SnO'ya ait optik bant boşluğu, Eg, $Sn^{2+}$:TX-100 oranının 1:1 olduğu durumda sentezlenen SnO nanotanecikleri üzerinden hesaplanmıştır. Şekil 5.6'da gösterildiği gibi

$(\alpha h\nu)^2$ ile hν arasında kurulan bağlantılar bulunur. Şekil 5.6.'da görülen eğriye bir teğet çekilerek α=0 olduğu noktadaki hν değeri okunarak belirlenir.

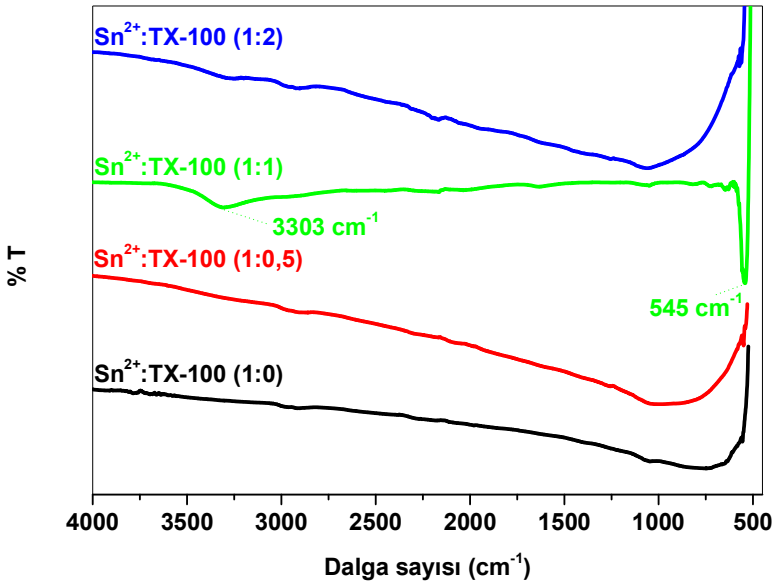



**Şekil 4.** Optik bant boşluğunu hesaplamak için çizilen $(\alpha h\nu)^2$ α hν grafikleri a) S1 ($Sn^{2+}$:TX-100, 1:0), b) S2 ($Sn^{2+}$:TX-100, 1:0.5), c) S3 ($Sn^{2+}$:TX-100, 1:1), d) S4 ($Sn^{2+}$:TX-100, 1:2).

Şekil 5.6'a göre S1, S2, S3 ve S4 numunelerindeki SnO nanotaneciklerinin optik bant boşluğu (Eg) sırasıyla 2.66 eV, 2.88 eV, 2.72 eV ve 3.07 eV olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan optik bant boşluğu değerinin literatürlerle tam olarak uyumlu olduğu görülmektedir. Literatürde daha önceden sentezlenmiş olan SnO nanotaneciklerinin değeri 2,5 eV ile 3,4 eV arasında değiştiği görülmektedir (Sun ve ark 2013, Hsu ve ark 2014)

### 5.1.5. SnO nanotaneciklerinin FT-IR spektroskopisi yöntemi ile incelenmesi

Farklı $Sn^{2+}$:TX-100 oranlarında sentezlenen SnO metal oksitlerinin spektroskopik karakterizasyonları tamamlamak amacıyla son FTIR analizleri ATR modülünden direkt olarak toz tanecikler üzerinden yapılmıştır. Şekil 5.7'de farklı $Sn^{2+}$:TX-100 oranlarında sentezlenmiş olan SnO nanotaneciklerine ait FTIR spektrumları görülmektedir.



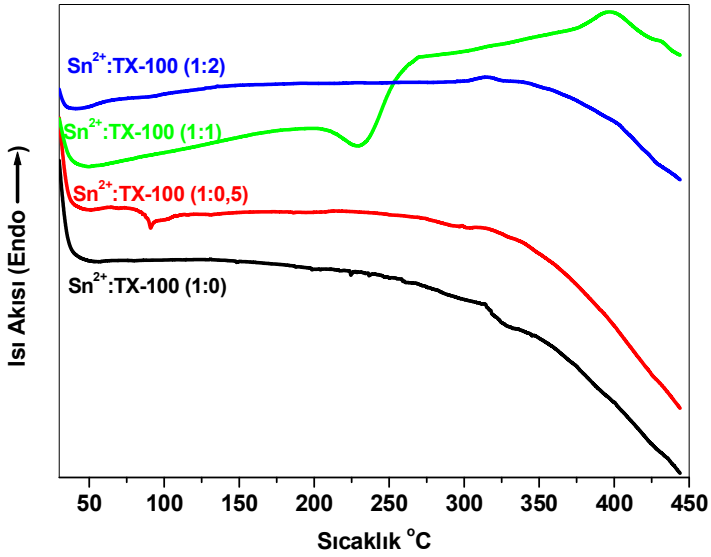

**Şekil 5.7:** Farklı $Sn^{2+}$:TX-100 oranlarında sentezlenmiş olan SnO nanotaneciklerine ait FTIR spektrumları

Şekil 5.7. incelendiğinde $Sn^{2+}$:TX-100 oranlarının 1:0; 1:0,5 ve 1:2 olduğu durumlarda Sn-O titreşimlerine ait herhangi bir absorpsiyon piki gözlemlenmezken, $Sn^{2+}$:TX-100 oranı 1:1 olduğunda ise Sn-O absorpsiyon piki açık bir şekilde 545 $cm^{-1}$ dalga sayısında gözlenmektedir (Zhang ve ark 2014). Ayrıca 3303 $cm^{-1}$ de gözlemlenen yayvan absorpsiyon piki ise yıkama esnasında kullanılan etanol ve nemde bulunan $OH^-$ gruplarından kaynaklanmaktadır (Seema ve ark 2012).

### 5.1.6. SnO nanotaneciklerinin DSC yöntemi ile incelenmesi

Hidrotermal yöntemle farklı $Sn^{2+}$:TX-100 oranlarında sentezlenen SnO nanotaneciklerinin termal kararlılığını incelemek amacıyla diferansiyel taramalı kalorimetri eğrileri kaydedilmiştir. Bu amaçla SnO nanotanecikleri 30 ile 450 °C arasında 20°C/dk ısıtma hızı ile ısıtılarak termal davranışları incelenmiştir. Şekil 6.8'de

farklı $Sn^{2+}$:TX-100 oranlarında sentezlenen SnO nanotaneciklerinin DSC eğrileri görülmektedir.




**Şekil 5.** Farklı $Sn^{2+}$:TX-100 oranlarında sentezlenen SnO nanotaneciklerinin DSC eğrileri

Şekil 5.8'deki DSC eğrileri incelendiğinde $Sn^{2+}$:TX-100 oranı 1:1 oranına kadar arttıkça sentezlenen SnO nanotanciklerinin termal kararlılıklarının arttığı görülmektedir. Ancak $Sn^{2+}$:TX-100 oranı daha da yükseltildiğinde termal kararlılığının düştüğü açıkça görülmektedir. Farklı $Sn^{2+}$:TX-100 oranlarında sentezlenen SnO nanotaneciklerine ait camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) Tablo 5.2'de gösterilmiştir.

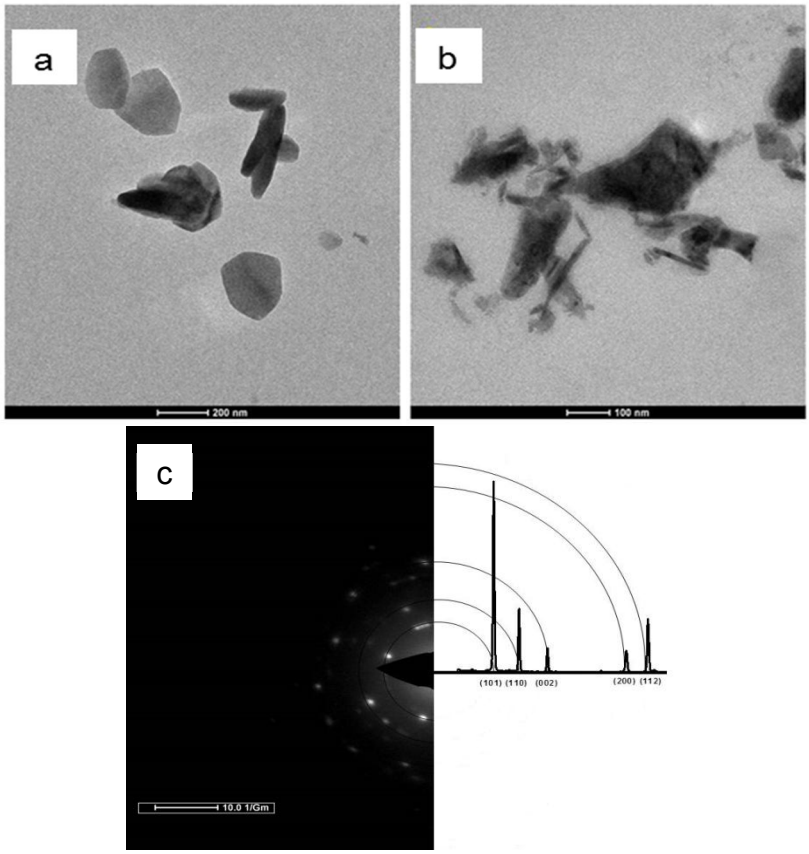
**Tablo 2.** Farklı $Sn^{2+}$:TX-100 oranlarında sentezlenen SnO nanotaneciklerine ait Tg sıcaklıkları

| **$Sn^{2+}$:TX-100** | **Tg (°C)** |
|---|---|
| 1:0 | 64 |
| 1:0.5 | 99 |
| 1:1 | 248 |
| 1:2 | 107 |

Ayrıca düşük camsı geçiş sıcaklığına (Tg) sahip olan SnO nanotaneciklerinin 300°C'dan daha yüksek sıcaklıklarda oksidasyona uğradığı görülmektedir. Şekil 5.8. ve Tablo 5.2. incelendiğinde termal kararlılığı en yüksek olan SnO nanotaneciğinin $Sn^{2+}$:TX-100 oranının 1:1 olduğu ortamda sentezlendiği açıkça görülmektedir.

### 5.1.7. SnO nanotaneciğinin TEM yöntemi ile incelenmesi

$Sn^{2+}$:TX-100 oranının 1:1 olduğu durumda sentezlenen SnO numunesinin farklı büyütme oranlarındaki TEM görüntüleri ve seçilmiş alan elektron kırınım deseni(SAED) Şekil 5.9.'da gösterilmektedir.



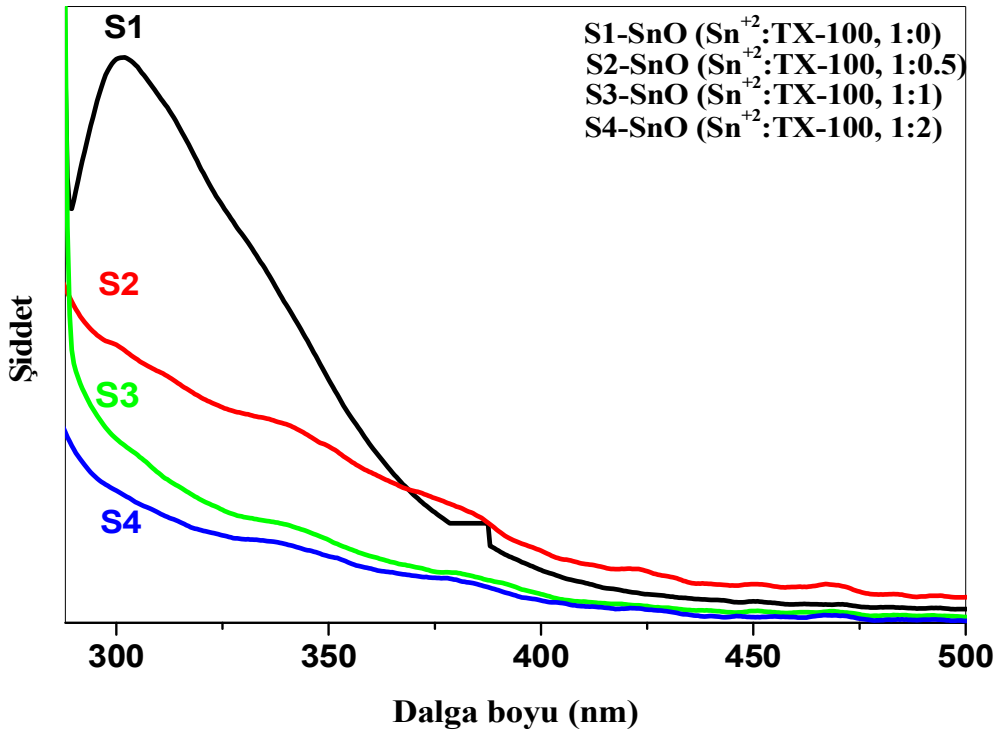

**Şekil 6.** Sentezlenen SnO nanotaneciğinin TEM görüntüleri **a)** düşük büyütmesi, **b)**yüksek büyütme, **c)** seçilmiş alan elektron kırınım (SAED) deseni.

Şekil 5.9.'da görüldüğü gibi SnO nanotaneciğinin morfolojisinin, farklı boyut ve şekillerden oluştuğu görülmektedir. Düşük ve yüksek büyütme oranlı TEM görüntülerinde SnO nanotaneciğinin beşgen, çubuksu, küresel ve plaka şekillerinde olduğu görülmektedir. Şekil 5.9.c.'de ise SnO taneciğinin seçilmiş alan elektron kırınım deseninde sırasıyla (101), (110), (002) ve (112)'ye karşılık gelen halkaların tetragonal SnO halkasına işaret etmektedir. Bu kırınım halkaları, nanoparçacıkların polikristal yapısına bağlanmaktadır (Das ve ark 2010). Elde edilen bu sonuçların XRD sonuçlarıyla tutarlı olduğu gözükmektedir.

### 5.1.8. SnO nanotaneciğinin PL yöntemi ile incelenmesi

Fotolüminesans (PL) yarıiletken nanoparçacıkların kimyasal yapıları, fiziksel boyutları ve bant yapılarına bağlı olarak, belirli emisyon dalga boylarıyla ilişkili yarıiletken nanopartiküllerin eşsiz optik özelliklerinden biridir.

290 nm'lik bir uyarılma dalga boyuna sahip olan SnO nanopartiküllerin oda sıcaklığındaki PL spektrumu Şekil 5.10.'da gösterilmektedir.

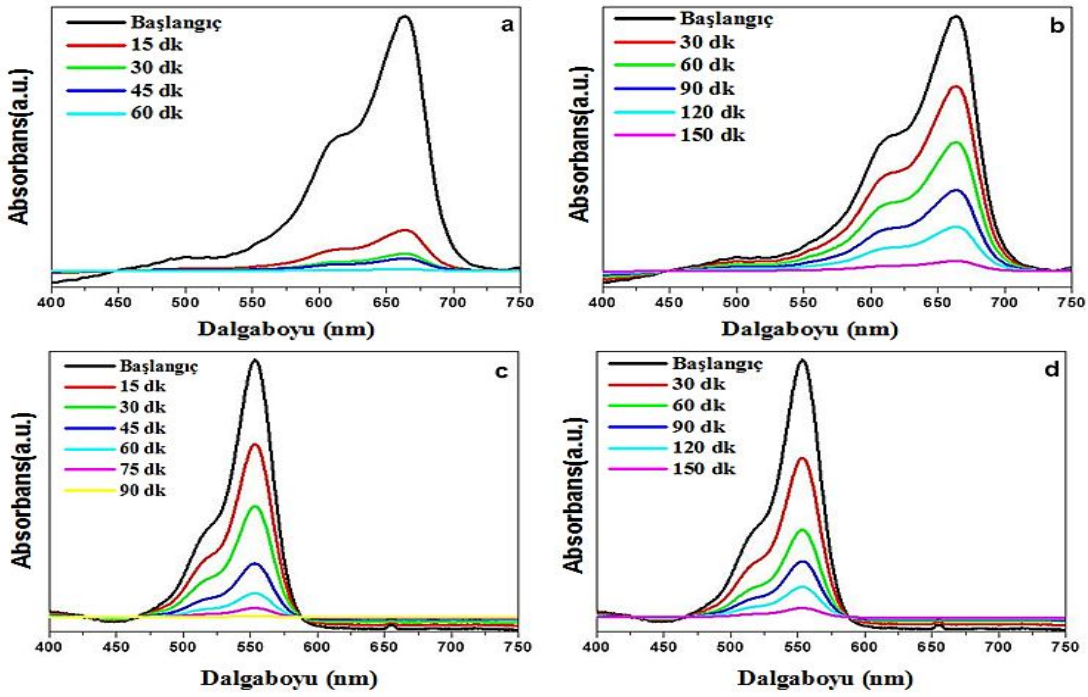



**Şekil 7.** Farklı $Sn^{2+}$:TX-100 oranlarında sentezlenen SnO nanotaneciklerinin PL spektrumu

SnO ($Sn^{2+}$:TX-100, 1:0) örneği için, 310 nm merkezli güçlü bir emisyon bandı gözlenmiştir ve literatürdeki SnO emisyon piki ile uyuşmaktadır. Bununla birlikte, SnO ($Sn^{2+}$:TX-100, 1:0.5), SnO ($Sn^{2+}$:TX-100, 1:1) ve SnO ($Sn^{2+}$:TX-100, 1:2) numuneleri için emisyon pik şiddetinde belirgin olarak azalma görülmektedir (Liu ve ark 2012). SnO ($Sn^{2+}$:TX-100, 1:0) partikülünün daha yüksek enerji ile uyarıldığında elektronların iletim bandında durma süresi kısalacak ve elektron-hol çiftleri daha hızlı bir şekilde birleşecektir. Bu durumda fotokatalitik aktiviteyi olumsuz etkilemektedir. Başka bir deyişle, TX-100 varlığında sentezlenen SnO nanoparçacıklarında, ışık ile uyarılan elektronların ve hollerin ayrılma oranları artar ve bu da fotokatalitik aktiviteyi olumlu etkilemektedir (Wang ve ark 2011).

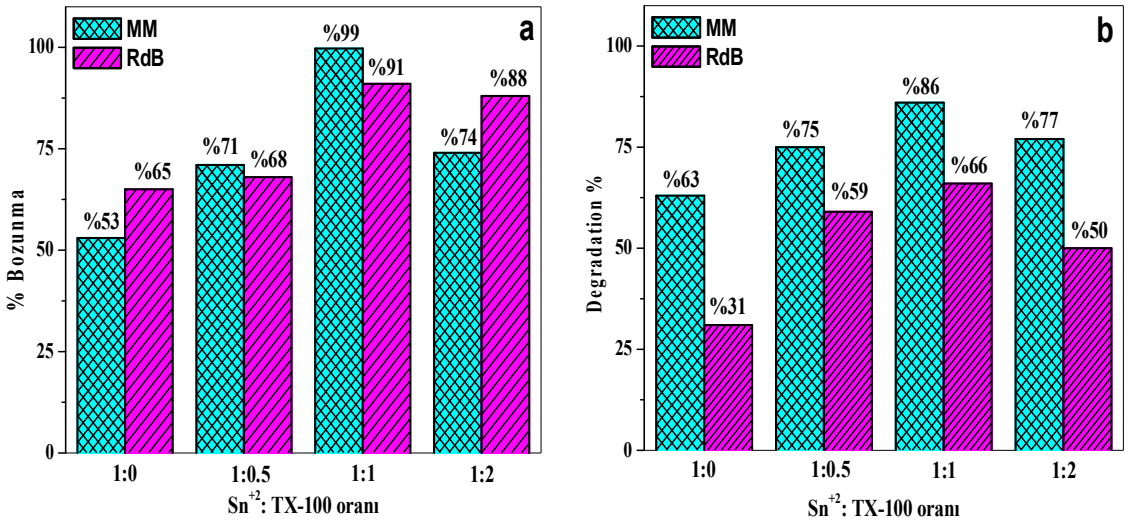
## 5.2. SnO Nanotaneciklerinin Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerden olan MM ve RdB boyalarının $1.0\times10^{-5}$ M'lık çözeltileri hazırlanarak, kuvartz tüplere 5 ml'e olacak şekilde aktarıldı. Boya çözeltilerinin UV-Görünür Absoprsiyon Spektrofotometresinde ışık kaynağına maruz kalmadan önce başlangıç spektrumları çekildi. UV-Vis Absorpsiyon Spektrofotometresinde, boyar maddeler konsantrasyonlara bağlı olarak belli dalga boylarında belirli bir absorbans şiddetine sahiptirler. Boyar madde çözeltileri fotokatalizör varlığında belirli aralıklara (15 veya 30 dk'lık) ışınlara maruz kaldığında absorbans şiddetinde azalma görülecektir. Absorbans şiddetindeki bu azalma ortamda bulunan boyar madde konstrasyonuyla doğru orantılı olarak değişmektedir. Bu yüzden yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip bir fotokatalizörün zamanla absorpsiyon spektrumunda azalmalar görülecektir. Örneğin, Şekil 5.11'de 1:1 oranında sentezlenen SnO fotokatalizörünün varlığında UV veya halojen ışık altında iki farklı organik boyanın (MM ve RdB) renginin giderilmesi UV-Vis Absorpsiyon spektrofotometresi ile araştırılmıştır. Bu organik boyalar, tekstil endüstrisinde atık suyun yaygın kirleticileridir.




**Şekil 5.11.** MM ve RdB boyalarının UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu, **a)** MM'nin renginin UV ışık altında giderilmesinde absorpsiyon spektrumu, **b)** MM'nin renginin halojen ışık altında giderilmesinde absoprsiyon spektrumu, **c)** RdB'nin renginin UV ışık altında giderilmesinde absorpsiyon spektrumu, **d)** RdB'nin renginin halojen ışık altında giderilmesinde absorpsiyon spektrumu, (Fotokatalizör miktarı 0.8 mg / mL, boya başlangıç konsantrasyonları: $1.0 \times 10^{-5}$ M).

Şekil 5.12'de üretilen nanoparçacıkların bileşiminde bulunan $Sn^{2+}$: TX-100 oranının UV ve halojen ışık altında 60 dk sonunda fotokatalitik aktivite üzerindeki etkisi gösterilmektedir.




**Şekil 5.12.** Sentezlenmiş SnO nanopartiküllerinin bileşiminde bulunan $Sn^{2+}$: TX-100 oranının, **a)** UV ve **(b)** halojen ışık altında fotokatalitik aktivite üzerindeki etkisi (fotokatalizör miktarı 0.8 mg / mL; boya başlangıç konsantrasyonları: $1.0\times10^{-5}$ M)

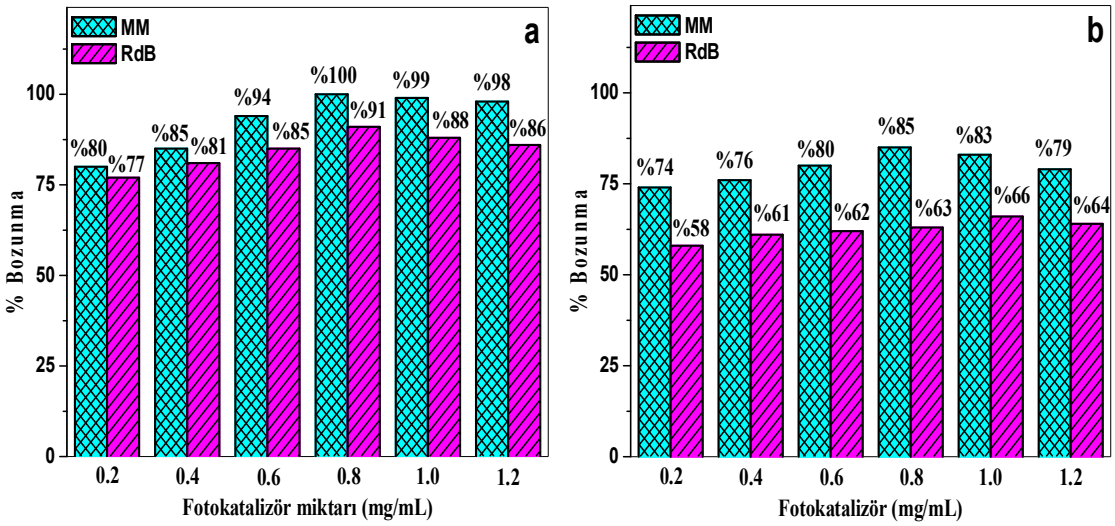
Şekil 5.12.'den görüleceği üzere, S3'ün ($Sn^{+2}$:TX-100, 1:1) fotokatalitik aktivitesi hem UV hem de görünür ışık altında diğer SnO numunelerinden (S1, S2 ve S4) daha yüksektir. Buna göre, S3 adlı SnO nanopartikül UV ve görünür ışık altında MM ve RdB boyalarının bozunması için fotokatalizör olarak seçildi. S1 örneğinin (TX-100 yokluğunda sentezlenen) fotokatalitik aktivitesi, TX-100 varlığında sentezlenen diğer SnO örneklerinden çok daha düşüktür.

Genellikle, ışık ile uyarılmış elektron-hol çiftlerinin ayrılma oranı temel olarak fotokatalitik aktiviteyi etkileyen önemli faktörlerden biridir. UV-görünür, DRS ve PL spektrum analizlerinde, S1 örneği, üç örnek arasında en yüksek yoğunluktaki emisyon bandına sahiptir. Bu durum foto-kaynaklı taşıyıcıların en yüksek yeniden birleşme hızına ve en düşük aktarım verimi sergilemesine neden olduğu için S1 örneğinin fotokatalitik performansını azaltır. Öte yandan, S2, S3 ve S4 örneklerinde ışık ile uyarılmış elektron ve hol çiftleri yüksek ayrılma oranlarına sahip olduğu için, fotokatalitik aktiviteyi olumlu olarak etkilemektedir.

Bu üç numunede, S3 numunesinin, en küçük parçacık boyutuna (Şekil 5.3.) sahip olması, bunun sonucunda spesifik yüzey alanı artışı, daha düşük floresans

emisyonu ve daha yüksek UV absorpsiyonu nedeniyle en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahiptir.

Fotokatalizör miktarını optimize etmek için, UV ve halojen ışık altında SnO miktarının boyaların renginin giderimi üzerindeki etkisi araştırıldı. Numunelerin fotokataliz deneyleri UV ve halojen ışık altında 60 dk'lık sabit ışınlanma süresi altında değerlendirildi. Fotokatalizör miktarı sonuçları Şekil 5.13.'de gösterilmektedir.




**Şekil 5.13. a)** UV ve **(b)** görünür ışık altında boyaların renginin giderimi üzerinde fotokatalizör miktarının etkisi

Boyaların renginin gideriminde bozunma verimi ortamda 0.8 mg/mL fotokatalizör miktarı olana kadar yükseldi. Fotokatalizör miktarı 0.8 mg/mL üzerine çıktığında ise MM ve RdB boyaları için bozunma verimi neredeyse istikrarlı idi. Bozunma verimliliğindeki artış, toplam yüzey alanındaki artıştan ve fotokatalizör yüzeyindeki aktif alanların sayısından kaynaklanmaktadır. Ancak, yüksek katalizör miktarında aglomerasyonun neden olduğu yüzey alanındaki kayıp nedeniyle, fotokatalizör ortamda fazla olduğunda (0.8 mg / mL fotokatalizör miktarı kadar), SnO nanopartikül üzerindeki aktif aktif alanlar neredeyse istikrarlı hale gelebilir (Eskizeybek ve ark 2012).

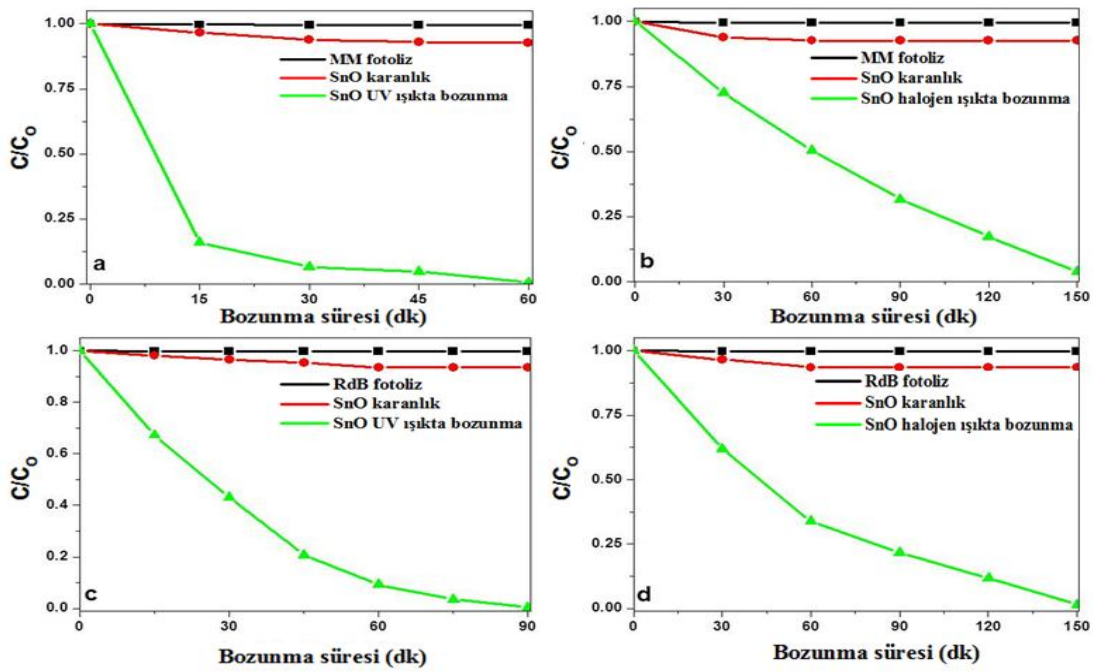
Böylece, fotokatalitik bozunma deneyleri için optimum katalizör miktarı olarak 0.8 mg/mL SnO fotokatalizörü seçildi.

Sentezlenen SnO (S3) nanopartikülleri varlığında MM boyasısının karakteristik bandının UV ışık altında 60 dk sonunda, halojen ışık altında ise 150 dk sonunda kaybolduğu gözlemlenmiştir(Şekil 5.11.a ve b). Ayrıca, MM boyasının UV ışık altında

sadece 30 dakikalık süre sonunda S3 nanoparçacıklarının bulunduğu ortamda bozunma verimi yaklaşık % 94'tür. Benzer şekilde, halojen ışık altında 30 dk bekletilen MM ışının renk giderimi verimi, %30'dur.

Sentezlenen SnO(S3)nanopartikülleri varlığında RdB boyasının karakteritik bandının UV ışık altında 90 dk sonunda, halojen ışık altında ise 150 dk sonunda kaybolduğu görülmüştür. (Şekil 5.11.c ve d). Şekil 5.11.c ve d'de UV ve halojen ışık altında RdB boyasının karakteristik absorplama şiddetinin 30 dakika sonunda azaldığı görülmektedir. S3 nanopartikülleri varlığında RdB boyasının UV ışık altında 30 dk sonunda bozunma verimi % 57 civarındadır. (Şekil 5.11.c). S3 nanopartikülleri varlığında RdB boyasının halojen ışık altında 30 dk sonunda bozunma verimi ise % 38'dir (Şekil 5.11.d).

Her iki boyanın absorbans spektrumunda yeni pik gözlenmediğinden absorbans kaybı, boyaların bozulmasına bağlı olabilir. MM ve RdB boyasının UV ve halojen ışık altında bozunma süresine karşı bozunumun değişimi Şekil 5.14.'de gösterilmektedir. Bozunma süresinin fotokatalitik aktivite üzerindeki etkisini anlamak için karşılaştırmalı deneyler yapıldı. Öncelikle, MM ve RdB boya çözeltilerinin bozunması karanlık ortamda (hidroliz) katalizör olmadan araştırılmıştır.




**Şekil 5.14.** SnO fotokatalizörü(S3) varlığında bozunma süresine karşı başlangıç absorbans değişimi **a)** UV ışığı altında MM boyasının giderimi, **b)** halojen ışık altında MM boyasının renginin giderimi, **c)** UV ışığı altında RdB boyasının giderimi **d)** halojen ışık altında RdB boyasının renginin giderimi (katalizör miktarı: 0.8 mg / mL).

MM ve RdB konsantrasyonu, fotokatalizör içermeyen karanlık koşullar altında 150 dakika sonra değişmeden kalmıştır (Şekil 5.14'de gösterilmemiştir). Benzer şekilde, renklerin bozunması, UV ve gözle görülebilir ışık ışınlaması altında katalizör olmadan analiz edildi. Bu deney setinde, sırasıyla MM ve RdB için bozunma verimleri yaklaşık % 2 ve % 1'dir.

Ayrıca, boyaların renginin giderimine adsorpsiyon mekanizmasının etkisini anlamak için, deney karanlık koşullar altında katalizör olarak S3 nanopartikülleri ile yapıldı. MM ve RdB boyalarının bozunma verimi sadece % 7 ve % 6'dır. Boyalar adsorpsiyon-desorpsiyon dengesine eriştikten sonra S3 nanopartikülleri fotokatalizör olarak kullanarak UV ve halojen ışık altında MM ve RdB boyalarının fotokatalitik bozunumu araştırıldı (Şekil 5.14). Şekil 5.14.a'da, S3 nanopartikülleri varlığında MM boyası UV ışık altında 60 dk'da tamamen bozunurken, Şekil 5.14.b'de ise halojen ışık altında 150 dk sonunda tamamen bozundu.

Benzer şekilde, RdB boyası sırasıyla 90 ve 150 dakika sonra UV(Şekil 5.14.c) ve halojen ışık(Şekil 5.14.d) altında SnO fotokatalizörü (S3) kullanarak tamamen bozundu.

Tablo 5.3.'de UV ışık, halojen ışık ve karanlık ortam koşullarında SnO(S3) fotokatalizörü kullanarak MM ve RdB boyalarının renk giderim verimleri gösterilmektedir.

**Tablo 5.3.** UV ışık, halojen ışık ve karanlık koşullar altında SnO fotokatalizörü kullanarak MM ve RdB boyalarının bozunma verimleri(60 dk sonunda).

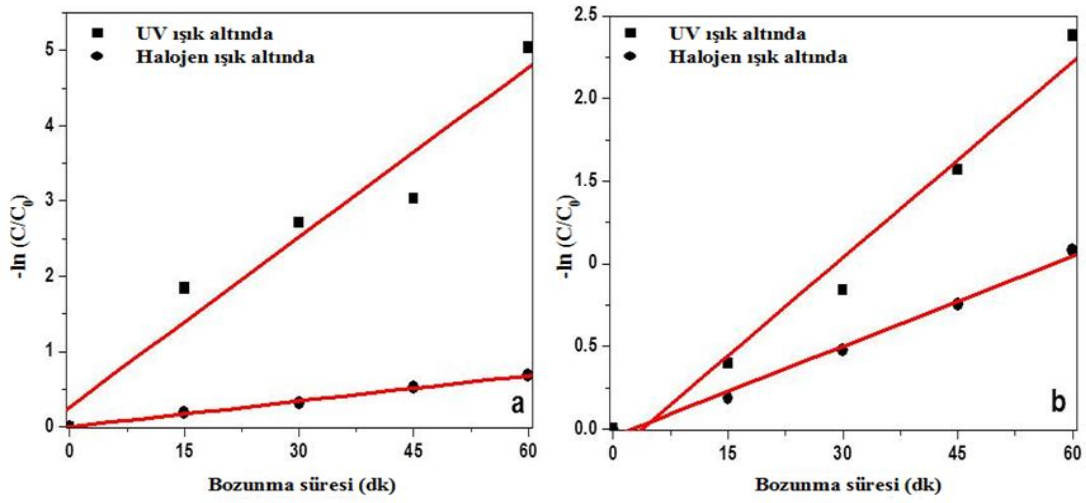
| | UV Işık | Halojen Işık | Karanlık Ortam |
|---|---|---|---|
| MM boyasının renk giderimi | 100 | 50 | 7 |
| RdB boyasının renk giderimi | 91 | 66 | 6 |

Tablo 5.3'den, UV ışık altında MM boyasının 60 dakikada neredeyse tamamının renginin giderildiği açıkça görülebilmektedir. UV ışık altında 60 dk sonunda RdB boyasının renginin giderimi % 91'e ulaşmıştır. Bununla birlikte, halojen ışık altındaki MM ve RdB boyalarının renginin giderimi, UV ışık altındaki renginin gideriminden daha düşüktür.

Literatürde, toz SnO'nun fotokatalizör olarak kullanıldığı çalışma sayısı oldukça düşüktür. SnO-$TiO_2$ kompozitinin fotokatalitik aktivitesi, MM boya parçalanmasıyla halojen ışık altında araştırılmıştır. Sonuçlar saf SnO ve saf $TiO_2$'nin fotokatalitik aktivitesi ile karşılaştırıldı. SnO fotokatalizörü kullanılarak MM boyasının rengi halojen ışık altında 100 dk sonra sadece % 10 oranında giderilmiştir (Yan ve ark 2013).

Bir başka çalışmada, UV ışık altında RdB boya renginin giderilmesinde fotokatalizör olarak SnO / $Sn_3O_4$ kullanılarak araştırılmıştır (Xi ve ark 2014). RdB boyasının rengi 210 dk sonra neredeyse giderilmiştir. Çalışmamın literatürdeki herhangi bir çalışmadan daha iyi fotokatalitik aktivite sonuçlarına sahip olduğu açıktır.

Kinetik çalışmaları için sıfırıncı derece, birinci derece, ikinci derece ve üçüncü dereceden reaksiyon kinetik formülleri hesaplanarak grafikleri çizilmiştir. Birinci derece reaksiyon kinetiği grafiğinde MM ve RDB boyalarının bozunma ilişkisi $\ln(C_t/C_0)=k\times t$ ile hesaplanmış ve bozunmanın lineer olduğu görülmüştür. Bu yüzden reaksiyon derecesi birinci derece olarak kabul edilmiştir. Burada k görünür hız sabitidir, $C_0$ başlangıç konsantrasyonudur ve Ct verilen zamandaki boyaların konsantrasyonudur. UV ve halojen ışık altında MM ve RdB boyaları için t ve ln ($C_t$ / $C_0$) arasındaki ilişki Şekil 5.15. gösterilmektedir.




**Şekil 5.15.** UV ve halojen ışık altında **a)** MM ve **b)** RdB boyalarının görünür oran sabitinin bir fotokatalizör olarak SnO'yu kullanmasıyla karşılaştırılması. (Katalizör miktarı: 0.8 mg /mL).

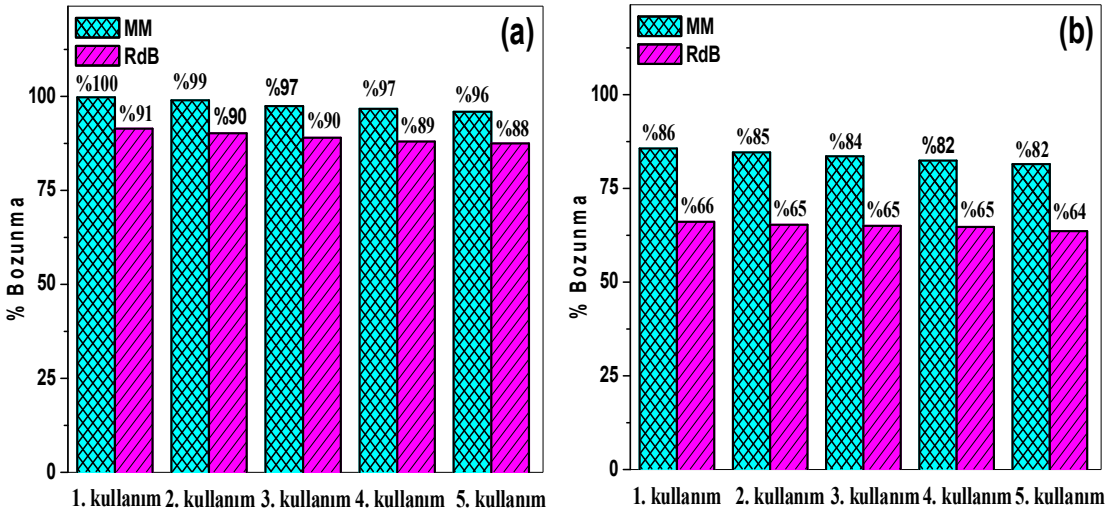
UV ve halojen ışık altında SnO nanopartiküllerin fotokatalitik aktivitesi, Tablo 5.4'te listelenen k değerinin karşılaştırılmasıyla değerlendirilmektedir.

**Tablo 5.4.** Boyar maddelerin bozunumundaki hız sabiti ve **-ln(Ct / C0) = k×t**'nin çizilmesinden elde edilen doğrusal regresyon katsayıları
(Başlangıçtaki boya konsantrasyonları: $1.0 \times 10^{-5}$ M, katalizör miktarı: 0.8 mg / mL).

| | UV ışık | | Halojen ışık | |
|---|---|---|---|---|
| | k ($dk^{-1}$) | $R^2$ | k($dk^{-1}$) | $R^2$ |
| MM | 1.1261 | 0.944 | 0.1700 | 0.997 |
| RdB | 0.5934 | 0.974 | 0.2728 | 0.992 |

UV ışık altında MM boyasının renginin giderimindeki k değeri, halojen ışık altındaki k değerinden 6.5 kat daha fazladır. UV ve halojen ışık altında RdB'nin k değeri arasında benzer sonuçlar elde edildi. UV ışık altında RdB boyasının renginin giderimindeki k değeri, halojen ışık altındaki RdB boyasının renginin giderimindeki k değerinin 2.17 katıdır.

Tekrar kullanılabilirlik kataliz araştırmasında en önemli faktörlerden biridir. S3 numunesinin geri dönüşüm yeteneğini teyit etmek için fotokatalitik bozunma reaksiyonu beş döngüye kadar tekrarlandı (Şekil 5.16.). Her geri dönüşüm çalışması için, SnO fotokatalizörü santrifüj ile toplandı ve daha sonra deiyonize su ile birkaç kez yıkandı.




**Şekil 6.16.** SnO(S3) nanopartikülleri varlığında MM ve RdB boyalarının renginin gideriminde tekrar kullanımın etkisi **a)** UV ışık altında **b)** halojen ışık altında.(Bozunma süresi:60 dk)
(Katalizör konsantrasyonu: 0.8 mg / mL, başlangıç boya konsantrasyonları: $1.0 \times 10^{-5}$ M).

Şekil 5.16'da görüldüğü gibi, sentezlenmiş SnO fotokatalizörünün beş ardışık çalışma sonrasında fotokatalitik aktivitesinin devam ettiği görülmektedir. Bu sonuçta, SnO(S3) nanoparçacıklarının yüksek fotokatalitik kararlılığını gösterir.

### 5.3. SnO Fotokatalitik Aktivitesi İçin Olası Mekanizma

SnO tipik bir p-tipi yarı iletken metal oksit olup, UV veya halojen ışık ile uyarıldığında, arayüzünde fotonları emer. Fotonların enerjisi SnO band aralığına (2.72 eV) eşit veya bundan büyükse, elektron ($e^-$) -hol ($h^{+)}$ çiftleri SnO nanopartiküllerin yüzeyinde üretilir (Denklem 5.2).

$$SnO + h\nu \longrightarrow SnO\ (e^- + h^+) \qquad \text{Denklem 5.2.}$$

Işık ile uyarılmış elektron-hol çiftleri SnO nano parçacıklarının yüzeyine yayılır. Ardından, bu elektron-hol çiftleri elektron alıcıları ve vericileriyle reaksiyona girer. Böylece, iletim bandı elektronunda SnO nanoparçacıklarının yüzeyindeki $\mathbf{O_2}$ indirgenerek $\cdot\,\mathbf{O_2^-}$ radikallerine dönüşür (Denklem 5.3.) ve suyun oksidasyonu ile hol ürünü olan hidroksi radikalleri ($OH\cdot$) oluşur (Denklem 5.4.).

$$SnO\ (e^-) + O_2 \longrightarrow SnO\ + \cdot O_2^- \qquad \text{Denklem 5.3.}$$

$$SnO\ (h^+) + H_2O \longrightarrow SnO\ + OH\cdot + H^+ \qquad \text{Denklem 5.4.}$$

Süperoksit radikalleri ($\cdot\,\mathbf{O_2^-}$) varlığında hidrojen peroksit ($H_2O_2$) üretilebilir (Denklem 5.5.).

$$\cdot O_2^- + 2H^+ \longrightarrow H_2O_2\ + O_2 \qquad \text{Denklem 5.5.}$$

Oluşan hidroksil radikalleri çok aktiftir ve MM ve RdB boyalarını minerallerine kadar parçalamaktadır (Denklem 5.6.).

$$OH\cdot + \text{Boya (MM ve RdB)} \longrightarrow H_2O\ + \text{Boyaların radikalleri}$$
$$\longrightarrow \text{Mineral (Son ürün)} \qquad \text{Denklem 5.6.}$$

# 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, SnO nanoparçacıkları ilk kez TX-100 sürfaktantı varlığında, farklı $Sn^{2+}$:TX-100 oranlarında hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenmiştir. TX-100 sürfaktantı konsantrasyonunu değiştirilerek, farklı boyut ve morfolojilere sahip SnO kristalleri elde edilmiştir. Literatürü taradığımızda, SnO nanoparçacıklarının TX-100 varlığında sentezi hakkında herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

Sentezlenen SnO nanoparçacıklarının karakterizasyonu XRD, SEM, TEM, XPS, UV-vis, PL ve FTIR yöntemleri kullanılarak tamamlandı. SEM, XRD, UV-vis., DRS, PL, XRD, TEM ve XPS analizlerinin sonuçları birbiriyle tutarlı olduğu gözlemlenmiştir. SnO tozlarının oluşumunda TX-100 sürfaktantı varlığının önemli bir rol oynadığı anlaşılmıştır. XRD analizinden de TX-100'ün varlığının, daha küçük SnO kristalleri elde etmeyi sağlayan tane büyümesini engellediğini gözlemlemek mümkündür.

SnO nanoparçacıklarının fotokatalitik performansları, UV ve görünür ışık ışınlamaları altında iki tekstil boyasının fotokatalitik bozunumu için analiz edilmiştir.

Sentezlenen SnO nanoparçacıklarının morfolojik yapısı ve fotokatalitik aktiviteleri sentez ortamına ilave edilen TX-100 sürfaktantının oranı ile değişmiştir. Fotokatalitik aktiviteleri kıyaslandığında $Sn^{+2}$: TX 100 oranı 1:1 olduğu duruma kadar armış ve bu oranın üzerine çıkıldığından azalmaya başlamıştır. Bu durum SnO parçacıklarının morfolojik değişimi, misel oluşumu ile SnO kristallerinin büyümesinin engellenmesinden kaynaklanabilir.

SnO nanoparçacıkları hem UV hem de görünür ışık ışınlamaları altında MM ve RdB boyalarının fotokatalitik bozunumu üzerinde iyi bir fotokatalitik aktivite göstermiştir. $Sn^{2+}$: TX 100 oranı, ışık kaynağı ve fotokatalizör miktarı, boyaların fotokatalitik bozunumunu etkilemiştir.

Sentezlenen S3 numunesinin hem UV ışıkta hem de halojen ışık altında en küçük parçacık boyutuna sahip olması nedeniyle en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. Bunun nedeni ise, parçacık boyutu küçük olan malzemenin yüzey alanının büyük olmasıdır. Fotokataliz de yüzeyde gerçekleşen bir tepkime olduğu için yüzey alanının büyük olması fotokatalitik aktiviteyi olumlu derecede etkilemektedir.

Sentezlenen SnO fotokatalizörü, beş tekrar kullanımdan sonra hala büyük fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu ve hem UV hem de görünür ışığın varlığında MM ve RdB boyalarını da giderildiği gözlemlenmiştir.

SnO metal oksit fotokatalizörlerinin UV ve halojen ışık altında MM ve RdB boyalarının renginin gideriminde fotokatalitik aktivitelerinin çok yüksek olduğu görülmüştür. Bu fotokatalizörler ile tekstil atık sularındaki organik boyar maddelerin etkili ve ucuz bir yöntemle giderilmesi konusu ilerisi için çok büyük önem arz etmektedir.

Fotokatalizörlerin kararlı olmasından ve tekrar kullanımlarından dolayı maliyeti azaltmaktadır. Ayrıca sentezlenen bütün fotokatalizörlerin UV ışık yanında görünür ışık altında da fotoaktif olmasından dolayı enerji ihtiyacını da düşürecektir. Güneşin bulunduğu ortamlarda herhangi bir ekstra enerjiye gerek kalmadan tekstil atık sularında bulunan organik boyar maddelerin giderimi sağlanacaktır. Bu şekilde hem ucuz, hem hızlı, hem de kararlı fotokatalizörler endüstriyel anlamda üretilecektir. SnO nanopartiküllerinin de endüstriyel anlamda üretilmesi mümkün görülmektedir.

**KAYNAKLAR**


Abanades-Velasco A, Bernardos-Rodriguez E, Lopez-Paniagua I, Gonzalez-Fernandez C, Munoz-Anton J, 2010. Thermoelectric solar energy. Technology and development. Dyna-Bilbao, 85, 7, 563-74.

Anonim 2017. Erişim tarihi 05.06.2017. Erişim adresi, http://www.bayar.edu.tr/besergil/15_BOLUM_12.pdf

Anonymous, 2017. Erişim tarihi 08.06.2017. Erişim adresi, http://www.nanokon.yildiz.edu.tr/nanoteknoloji/taramali-elektron-mikroskobu-scanning-elektron-microscope-sem/.

Arığ E, 2010. Nanoyapıda Çinko Oksit Partiküllerinin Üretimi ve Karakterizasyonu, İstanbul Üniversitesi.

Chen XJ, Liu FL, Liu B, Tian LH, Hu W, Xia QH, 2015. A novel route to graphite-like carbon supporting SnO2 with high electron transfer and photocatalytic activity. J Hazard Mater, 287, 126-32.

Cui YK, Wang FP, Iqbal MZ, Wang ZY, Li Y, Tu JH, 2015. Synthesis of novel 3D SnO flower-like hierarchical architectures self-assembled by nano-leaves and its photocatalysis. Mater Res Bull, 70, 784-8.

Çağlayan MG, 2014. Aminoglikozidlerin Altın ve Gümüş Nanoparçacıklar Kullanılarak Spektroskopik Tayinleri, Ankara üniversitesi

Das SK, Bhunia MK, Bhaumik A, 2010. Self-assembled TiO2 nanoparticles: mesoporosity, optical and catalytic properties. Dalton T, 39, 18, 4382-90.

Esen B, 2011. Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Nanometal Oksitlerin Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi, Ankara Üniversitesi.

Eskizeybek V, Sari F, Gulce H, Gulce A, Avci A, 2012. Preparation of the new polyaniline/ZnO nanocomposite and its photocatalytic activity for degradation of methylene blue and malachite green dyes under UV and natural sun lights irradiations. Appl Catal B-Environ, 119, 197-206.

Fujishima A, 1972. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. Nat Biotechnol, 238, 37-8.

Gajendiran J, Rajendran V, 2015. A study of the nano-structured aggregated tin oxides (SnO2/SnO) and their structural and photoluminescence properties by a hydrothermal method. Mater Lett, 139, 116-8.

Gündüz T, 2011. İnstrümental Analiz, Ankara Gazi Gazi Üniversitesi, p.

Hai FI, Yamamoto K, Fukushi K, 2007. Hybrid treatment systems for dye wastewater. Crit Rev Env Sci Tec, 37, 4, 315-77.

Haspulat B, Saribel M, Kamis H, 2017. Surfactant assisted hydrothermal synthesis of SnO nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. Arab J Chem.

Hsu PC, Hsu CJ, Chang CH, Tsai SP, Chen WC, Hsieh HH, Wu CC, 2014. Sputtering Deposition of P-Type SnO Films with SnO2 Target in Hydrogen-Containing Atmosphere. Acs Appl Mater Inter, 6, 16, 13724-9.

Huo JC, Hu YJ, Jiang H, Hou XY, Li CZ, 2014. Continuous flame synthesis of near surface nitrogen doped TiO2 for dye-sensitized solar cells. Chem Eng J, 258, 163-70.

Iqbal MZ, Wang FP, Feng T, Zhao HL, Rafique MY, Din RU, Farooq MH, Javed QU, Khan DF, 2012. Facile synthesis of self-assembled SnO nano-square sheets and hydrogen absorption characteristics. Mater Res Bull, 47, 11, 3902-7.

Iqbal MZ, Wang FP, Javed QUA, Rafique MY, Qiu HM, Nabi G, 2012. Synthesis of novel nano-flowers assembled with nano-petals array of stannous oxide. Mater Lett, 75, 236-9.

Jia ZJ, Zhu LP, Liao GH, Yu Y, Tang YW, 2004. Preparation and characterization of SnO nanowhiskers. Solid State Commun, 132, 2, 79-82.

Kuang Q, Lao CS, Li Z, Liu YZ, Xie ZX, Zheng LS, Wang ZL, 2008. Enhancing the photon- and gas-sensing properties of a single SnO(2) nanowire based nanodevice by nanoparticle surface functionalization. J Phys Chem C, 112, 30, 11539-44.

Kumar B, Lee DH, Kim SH, Yang B, Maeng S, Kim SW, 2010. General Route to Single-Crystalline SnO Nanosheets on Arbitrary Substrates. J Phys Chem C, 114, 25, 11050-5.

Liang LY, Liu ZM, Cao HT, Pan XQ, 2010. Microstructural, Optical, and Electrical Properties of SnO Thin Films Prepared on Quartz via a Two-Step Method. Acs Appl Mater Inter, 2, 4, 1060-5.

Link S, El-Sayed MA, 1999. Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods. J Phys Chem B, 103, 40, 8410-26.

Liu B, Ma JH, Zhao H, Chen Y, Yang HQ, 2012. Room-temperature synthesis, photoluminescence and photocatalytic properties of SnO nanosheet-based flowerlike architectures. Appl Phys a-Mater, 107, 2, 437-43.

Ma Y DGT, Yang . S.R, Li Z.T, Zhao J, Yang X.T, Yang T.P, Zhang Y.T and Liu , Dabour SM, 2004. Journal Applied Physics. J. Appl. Phys, 95, 62-8.

Mogck S, 2004. Transmission electron microscopy studies of interfaces in multi-component systems, University of Groningen.

Ning JJ, Jiang T, Men KK, Dai QQ, Li DM, Wei YJ, Liu BB, Chen G, Zou B, Zou GT, 2009. Syntheses, Characterizations, and Applications in Lithium Ion Batteries of Hierarchical SnO Nanocrystals. J Phys Chem C, 113, 32, 14140-4.

Pinna N, Hochepied JF, Niederberger M, Gregg M, 2009. Chemistry and physics of metal oxide nanostructures. Phys Chem Chem Phys, 11, 19, 3607-.

Pires FI, Joanni E, Savu R, Zaghete MA, Longo E, Varela JA, 2008. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline SnO powders. Mater Lett, 62, 2, 239-42.

Seema H, Kemp KC, Chandra V, Kim KS, 2012. Graphene-SnO2 composites for highly efficient photocatalytic degradation of methylene blue under sunlight. Nanotechnology, 23, 35.

Skoog DA, Holler, F.J., Nieman, T.A., 2013. Enstrümental Analiz İlkeleri, Ankara, Bilim Yayınevi, p.

Sun G, Wu NT, Li YW, Cao JL, Qi FX, Bala H, Zhang ZY, 2013. Hydrothermal synthesis of honeycomb-like SnO hierarchical microstructures assembled with nanosheets. Mater Lett, 98, 234-7.

Suslick KS, Cichowlas AA, Fang MM, Hyeon T, 1995. Sonochemical Synthesis of Nanostructed Catalysts. Abstr Pap Am Chem S, 209, 52-Petr.

Vaiano V, Sacco O, Sannino D, Ciambelli P, 2015. Nanostructured N-doped TiO2 coated on glass spheres for the photocatalytic removal of organic dyes under UV or visible light irradiation. Appl Catal B-Environ, 170, 153-61.

Wang N, Xu JX, Guan LH, 2011. Synthesis and enhanced photocatalytic activity of tin oxide nanoparticles coated on multi-walled carbon nanotube. Mater Res Bull, 46, 9, 1372-6.

Wei TY, Kuo CY, Hsu YJ, Lu SY, Chang YC, 2008. Tin oxide nanocrystals embedded in silica aerogel: Photoluminescence and photocatalysis. Micropor Mesopor Mat, 112, 1-3, 580-8.

Xi WW, Wang HB, Zeng XH, Han J, Zhu J, Zhou M, Wu SD, 2014. High-efficiency photocatalytic activity of type II SnO/Sn3O4 heterostructures via interfacial charge transfer. Crystengcomm, 16, 30, 6841-7.

Xu CH, 2006. Continuous and batch hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles and metal oxide-activated carbon nanocomposites, Georgia Institute of Technology.

Yan QW, Wang JY, Han XJ, Liu ZH, 2013. Soft-chemical method for fabrication of SnO-TiO2 nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. J Mater Res, 28, 13, 1862-9.

Zhang HJ, He QQ, Wei FJ, Tan YJ, Jiang Y, Zheng GH, Ding GJ, Jiao Z, 2014. Ultrathin SnO nanosheets as anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. Mater Lett, 120, 200-3.

# ÖZGEÇMİŞ



## KİŞİSEL BİLGİLER


**Adı Soyadı** : MUHAMMET SARIBEL
**Uyruğu** : T.C.
**Doğum Yeri ve Tarihi** : YENİMAHALLE/ 11.09.1991
**Telefon** : 05064911606
**Faks** :
**e-mail** : muhammetsaribel@gmail.com


## EĞİTİM

| **Derece** | **Adı, İlçe, İl** | **Bitirme Yılı** |
|---|---|---|
| Lise : | **Başkent Lisesi** | **2010** |
| Üniversite : | **Selçuk Üniversitesi** | **2014** |
| Yüksek Lisans : | **Selçuk Üniversitesi** | |
| Doktora : | | |

## İŞ DENEYİMLERİ

| **Yıl** | **Kurum** | **Görevi** |
|---|---|---|

## UZMANLIK ALANI

## YABANCI DİLLER
**İNGİLİZCE**

## BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER
**Ödüller ve Burslar**

- ‘Tekstil Atık Sularındaki Boyaların Giderilmesi İçin Metal İyon Katkılı Yeni Bir Fotokatalizörlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Uygulamaları’ adlı proje

-TÜBİTAK- 1001 Projesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Pr.-Bursiyer, 2015.

- ‘Tekstil Atık Sularındaki Boyaların Giderilmesi İçin Metal İyon Katkılı Yeni Bir Fotokatalizörlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Uygulamaları’ adlı proje

-Selçuk Üniversitesi Mühendislik Öğrenci Proje Pazarı(SUMOPP), 2014

- Çevre Tematik alan Birinciliği

-TÜBİTAK-BİDEB 2241-B Sanayi Odaklı Lisans Projeleri Yarışması FİNAL SERGİSİ, ANKARA, 2014.

-TÜBİTAK-BİDEB 2241-A 10.Dönem Sanayi Odaklı Lisans Bitirme Tezi Destekleme Programı, 2013

- ‘‘Tekstil Atık Sularının Renk Gideriminde Fotokatalizör Olarak Kullanılabilecek ve Manyetik Olarak Ayrılabilen Polianilin/$Fe_3O_4$ Kompozitlerinin Sentezi ve Karakterizayonu’’ konulu tez- 4000 TL destek.

-Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Uygulamalı Poster Yarışması, KONYA, 2013.

- Yrd. Doç. Dr. Kevser DİNÇER, Osman Semi GÜVEN, Muhammet SARIBEL, ‘‘PEM Yakıt Hücresi Membran Performansının Deneysel Olarak İncelenmesi’’ adlı proje –Poster Yarışması 2. lik ödülü
- Türkiye İnovasyon Haftası, İKMİB Tarafından Üniversiteler Arası Başarılı Öğrencilerin Organizasyona Katılımının Desteklenmesi, İSTANBUL, 2012.

**YAYINLAR**

- Surfactant assisted hydrothermal synthesis of SnO nanoparticles with enhanced photocatalytic activity, Bircan Haspulat , Muhammet Sarıbel, Handan Kamıs, Selcuk University, Department of Chemical Engineering, Konya, Turkey, Arabian Journal of Chemistry (2017). (Yüksek lisans yayını)

- Ulusal Kimya Kongresi-ÇANAKKALE, Poster sunumu, 2015. ‘‘Hidrotermal Yöntemle SnO Nanopartiküllerinin Üretimi’’