T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EŞ-ÇÖKELME YÖNTEMİYLE β-BaB_2O_4 NANOPARTİKÜL ELDESİ

Binnaz AYDIN

YÜKSEK LİSANS

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ağustos-2018
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Binnaz AKDENİZ tarafından hazırlanan "Eş-Çökelme yöntemiyle β-BaB_2O_4 nanopartikül eldesi " adlı tez çalışması 06/07/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	**İmza**
Başkan Doç. Dr. Serpil EDEBALİ	.....
Danışman Doç. Dr. A. Abdullah CEYHAN	.....
Üye Dr. Öğr. Üyesi Orhan BAYTAR	.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mustafa YILMAZ
FBE Müdürü

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.



Binnaz AYDIN

06/07/2018

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

EŞ-ÇÖKELME YÖNTEMİYLE β-BaB_2O_4 NANOPARTİKÜL ELDESİ

Binnaz AYDIN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN

2018, 61 Sayfa

Jüri
Doç. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN
Doç. Dr. Serpil EDEBALİ
Dr. Öğr. Üyesi Orhan BAYTAR

Bu çalışmada eş-çökelme yöntemiyle nano boyutta β-BaB_2O_4 sentezi incelenmiştir. Al^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, ve Zn^{2+} katkıları varlığında elde edilen katı partiküllerin karakteristik özellikleri, FTIR, XRD, SEM-EDX, ESR, UV spektrometre, PL spektrometre, TEM ve Görüntü işleme programı Kameram 5 cihazları yardımıyla incelemiştir. Ayrıca Zn^{2+} katkılı nanopartikül β-BaB_2O_4'ın fotokatalitik aktivitesi araştırılmıştır. Bu amaçla sulu çözeltilerden metilen mavisi fotokatalitik bozundurulması incelenmiştir. Zn^{2+} katkılı nanopartikül β-BaB_2O_4'ın fotokalitik özellik gösterdiği bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: β-BaB_2O_4, fotokatalitik, eş-çökelme yöntemi, nanopartikül,

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS OF β-BaB_2O_4 NANOCRYSTAL BY CO-PRECIPITATION METHOD

Binnaz AYDIN

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

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN

2018, 61 Pages

Jury
Assoc. Prof. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN
Assoc. Prof. Dr. Serpil EDEBALİ
Assist. Prof. Dr. Orhan BAYTAR

In this study, synthesis of β-BaB_2O_4 nanoparticle by co-precipitation method was investigated. In the presence of additives such as Al^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{2+} and Zn^{2+}, the characterization of obtained β-BaB_2O_4 nanoparticle was done by using FTIR, XRD, SEM-EDX, ESR, UV spectrometer, PL spectrometer, TEM and image analysis program Kameram 5. Also, photocatalytic activities of Zn^{2+} doped β-BaB_2O_4 nanoparticle were investigated. For this purpose, removal of methylene blue from aqueous solution was studied. Zn^{2+} doped BaB_2O_4 has been found to exhibit photocatalytic activity.

Keywords: β-BaB_2O_4, co-precipitation method, nanoparticle, photocatalytic.

ÖNSÖZ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmanın hazırlanmasında bana yol gösteren, araştırmanın gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesi sırasında yardımlarını esirgemeyen, çalışmalarım sırasında ilgi ve desteğini gördüğüm ve bütün çalışmam süresince bilgilerinden yararlandığım değerli danışman hocam Doç. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN'a en içten şükranlarımı ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım esnasında sürekli yardım ve desteklerini gördüğüm Yüksek Kimya Mühendisi Safiye ÖZÇİĞDEM'e, sevgili hocam Dr. Öğr. Üyesi Orhan BAYTAR'a, analizler konusunda yardımlarını esirgemeyen Arş. Grv. Bircan HASBULAT'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca maddi, manevi yardımlarını benden hiç esirgemeyen, varlığıyla bana hep destek olan sevgili eşim Semih Muhammet AYDIN'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca, haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim, tüm maddi ve manevi desteklerini benim için seferber eden, hayatım boyunca yanımda olan, beni destekleyen, bana her zaman inanan ve güvenen o çok sevgili ve çok değerli annem Kudret AKDENİZ'e, babam İsa AKDENİZ'e, abim Ali AKDENİZ'e çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca aldığım her kararda yanımda olan, maddi manevi yardımlarını her zaman gördüğüm büyük halam Hülya YAĞCIOĞLU' na, küçük halam Nilüfer AKCAN'a çok teşekkür ederim.

Binnaz AYDIN
KONYA-2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **x**

ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xii**

1. GİRİŞ **1**

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **2**

2.1. Bor 2
2.2. Baryum Metaborat 4
2.3. Nanopartiküller 6
2.3.1. Nanopartikül üretiminde kabul edilen yaklaşımlar 7
2.3.1.1. Yukarıdan aşağıya yaklaşımı 7
2.3.1.2. Aşağıdan yukarıya yaklaşımı 8
2.3.1.2.1. Sol-jel yöntemi 8
2.3.1.2.2. Eş-çökelme yöntemi 8
2.3.1.2.3. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi 9
2.3.1.2.4. İnert gaz yoğunlaştırma yöntemi 9
2.3.1.2.5. Aerosol yöntemi 9
2.4. Fotokatalizör 9
2.4.1. Homojen ve heterojen fotokatalizörler 10
2.5. Fotokatalitik Aktiviteyi Etkileyen Faktörler 10

3. MATERYAL VE YÖNTEM **12**

3.1. Nanopartikül Eldesinde Kullanılan Reaktifler ve Katkılar 13
3.1.1. $Ba(NO_3)_2.6H_2O$ 13
3.1.2. $Na_2B_4O_7.10H_2O$ 13
3.1.3. $Mn(NO_3)_2.4H_2O$ 13
3.1.4. $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ 13
3.1.5. $Al(NO_3)_3.9H_2O$ 13
3.1.6. $FeCI_3$ 14
3.1.7. $AlCI_3.6H_2O$ 14
3.1.8. $BaCI_2.2H_2O$ 14
3.1.9. $NaBO_2.4H_2O$ 14
3.2. Yöntem 14
3.3. Nanopartikül Karakterizasyonu İçin Kullanılan Cihazlar 18
3.3.1. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) 18

3.3.2. Enerji saçılmalı X-ışını spektrometresi (EDX) 18
3.3.3. X-ray difraktometresi (XRD) analizi 18
3.3.4. Elektron paramanyetik rezonans (ESR) spektrometresi 19
3.3.5. UV-Vis görünür ışık spektroskopu (UV-Vis) 19
3.3.6. Fourier dönüşüm spekroskopu (FTIR) 19
3.3.7. Geçirimli elektron mikroskopu (TEM) 20
3.3.8. Fotolüminesans spektroskopisi (PL) 20

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 21

5. SONUÇLAR 44

KAYNAKLAR 46

ÖZGEÇMİŞ 49

KISALTMALAR VE SİMGELER

EDX	:	Enerji Saçılmalı X-Işını Spektrometresi
UV-Vis	:	UV-Görünür Işık Spektroskopisi
ESR	:	Elektron Spin Rezonans Spektrometresi
FTIR	:	Fourier Dönüşüm Spektroskopisi
β-BaB_2O_4	:	Beta-Baryum Metaborat
PL	:	Fotolüminesans Spektroskopisi
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	:	Geçirimli Elektron Mikroskobu
XRD	:	X-Ray Difraktometrisi

Eg	:	Elektronik Band Boşluğu
g	:	Spektroskopik Yarılma Çarpanı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1: Bor Ürünleri Şematik Gösterimi……... 4
Şekil 3.1: β-Ba_2O_4 nanopartikül üretim akım diyagramı (2. Yöntem)…….. 15
Şekil 3.2: β-Ba_2O_4 nanopartikül üretim akım diyagramı (3. Yöntem)…….. 16
Şekil 4.1: Ferrosen katkılı β-BaB_2O_4'ın FTIR grafiği (a) kalsinasyon öncesi, (b) kalsinasyon sonrası (Reaktifler: $BaCI_2.2H_2O$ + $NaBO_2.4H_2O$; Reaksiyon T: 50°C; Kalsinasyon T:800°C)…….. 21
Şekil 4.2: Ferrosen katkılı β-BaB_2O_4'ın partikül boyut dağılımı (a) kalsinasyon öncesi, (b) kalsinasyon sonrası (Reaktifler: $BaCI_2.2H_2O$ + $NaBO_2.4H_2O$; Reaksiyon T:50°C; Kalsinasyon T: 800°C)……... 22
Şekil 4.3: İkinci üretim yöntemi ile üretilen (a) katkısız, (b) Mn^{2+}, (c) Al^{3+}, (d) Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4 kristallerine ait FTIR grafikleri (Reaktifler: $Ba(NO_3)_2.6H_2O$ + $Na_2B_4O_7.10H_2O$; Reaksiyon T: 50°C; Kalsinasyon T: 800°C)……... 24
Şekil 4.4: İkinci üretim yöntemi ile üretilen (a) katkısız, (b) Mn^{2+}, (c) Al^{3+}, (d) Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4 kristallerine ait SEM görüntüleri (Reaktifler: $Ba(NO_3)_2.6H_2O$ + $Na_2B_4O_7.10H_2O$; Reaksiyon T: 50°C; Kalsinasyon T: 800°C)……... 26
Şekil 4.5: İkinci üretim yöntemi ile üretilen katkısız β-BaB_2O_4'ın XRD grafiği (Reaktifler: $Ba(NO_3)_2.6H_2O$ + $Na_2B_4O_7.10H_2O$; Reaksiyon T: 50°C; Kalsinasyon T: 800°C)……... 28
Şekil 4.6: İkinci üretim yöntemi ile üretilen Mn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4'ın XRD grafiği (Reaktifler: $Ba(NO_3)_2.6H_2O$ + $Na_2B_4O_7.10H_2O$; Reaksiyon T: 50°C; Kalsinasyon T: 800°C)……... 28
Şekil 4.7: İkinci üretim yöntemi ile üretilen Al^{3+}, katkılı β-BaB_2O_4'ın XRD grafiği (Reaktifler: $Ba(NO_3)_2.6H_2O$ + $Na_2B_4O_7.10H_2O$; Reaksiyon T: 50°C; Kalsinasyon T: 800°C)……... 29
Şekil 4.8: İkinci üretim yöntemi ile üretilen Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4'ın XRD grafiği (Reaktifler: $Ba(NO_3)_2.6H_2O$ + $Na_2B_4O_7.10H_2O$; Reaksiyon T: 50°C; Kalsinasyon T:800°C)…… 29
Şekil 4.9: Üçüncü yöntem ile üretilen Fe^{3+} katkılı β-BaB_2O_4'ın XRD grafiği (Reaktifler: $BaCI_2.2H_2O$ + $NaBO_2.4H_2O$; Reaksiyon T: 50°C; Kalsinasyon T: 800°C)…….. 30
Şekil 4.10: İkinci üretim yöntemi ile üretilen katkısız β-BaB_2O_4'ın ESR grafiği…… 32
Şekil 4.11: İkinci üretim yöntemi ile üretilen Mn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4'ın ESR grafiği…… 32
Şekil 4.12: İkinci üretim yöntemi ile üretilen Al^{3+} katkılı β-BaB_2O_4'ın ESR grafiği…… 33
Şekil 4.13: İkinci üretim yöntemi ile üretilen Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4'ın ESR grafiği…… 33
Şekil 4.14: Al^{3+}, β-BaB_2O_4'ın SEM-EDX görüntüleri……. 35
Şekil 4.15: Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4'ın SEM - EDX görüntüleri……... 36
Şekil 4.16: Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4'ın TEM görüntüleri…….. 37
Şekil 4.17: Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4'ın mikro yapı görüntü analizi……... 38
Şekil 4.18: Katkısız β-BaB_2O_4'ın optik enerji bant aralığı (a) doğrudan,(b) dolaylı…… 40

Şekil 4.19: Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4'ın optik enerji bant aralığı (a)doğrudan,(b) dolaylı…… 40
Şekil 4.20: Katkısız ve Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4'ın fotolüminesans spektrumları. 41
Şekil 4.21: Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4'ın UV ışık altında fotokatalitik bozunması. 42

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1: Nanopartikül eldesinde kullanılan reaktifler/katkılar ve özellikleri……. 12
Çizelge 3.2: Kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları……... 12
Çizelge 4.1: Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4'ın mikro yapı görüntünün istatistik analizi 38
Çizelge 4.2: Katkısız ve Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4 için elde edilen doğrudan ve dolaylı optik enerji bant aralıkları……... 41

1. GİRİŞ

Ülkemiz dünya bor rezervleri sıralamasında %72'lik pay ile ilk sırada yer almaktadır. Ülkemizi sırasıyla ABD ve Rusya takip etmektedir. Sahip olduğumuz cevherlerin yüksek oranda B_2O_3 içermesi ve düşük safsızlık içerikleri sebebiyle avantajlı bir durumda olmamıza rağmen, sınırlı sayıda rafine bor üretimi gerçekleştirilmektedir.

Periyodik cetvelde B simgesi ile belirtilen Bor elementi, metal ve ametal arası yarı iletken özelliğe sahip olup, doğada serbest halde bulunmamaktadır.

Başta cam ve seramik sanayisi olmak üzere, tarım, metalürji, enerji, sağlık ve ilaç, temizletme ve beyazlatma sanayisi, alev geciktiriciler, araçlarda hava yastıkları, nükleer uygulamalar, ahşap malzemelerin korunması ve boya sanayisi gibi farklı pek çok alanda yaygın biçimde kullanılmaktadır.

Ülkemizde üretimi yapılan bor bileşikleri başta borik asit, boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, sodyum perborat ve az miktarda susuz boraks şeklindedir. Bununla beraber önemli miktarda öğütülmüş kolemanit satışı da mevcuttur. Üretimi ve satışı yapılan bu bileşikler diğer ülkeler tarafından da üretilmekte ve satışı gerçekleştirilmektedir. Bu bakımdan sahip olduğumuz bor cevherlerinin katma değeri yüksek rafine ürünlere dönüştürülmesi, uluslararası pazarda söz sahibi olmamız için oldukça önemlidir.

Önemli bor bileşiklerinden biri olan baryum metaborat, lineer olmayan optik özellikleri sebebiyle lazerlerde; yanma, renk atması ve aşınma direncini artırdığı için boyalarda; enzim engelleyici ve korozyon önleyici özelliği sebebiyle biyolojik sistemlerde; plastik, yanmaya karşı direnci artırdığı için tekstil ve ahşap malzemelerde yaygın biçimde kullanılmaktadır.

Nanometaryeller yığın haldeki özelliklerine kıyasla sahip oldukları manyetik, optik, ısısal ve yüzey aktivitesi özellikleri sebebiyle dikkat çekmektedir. Son zamanlarda pek çok bor bileşiği incelenmiş olmakla birlikte β-BaB_2O_4 yüksek hasar eşiği, düşük lineer absorpsiyonu ve geniş transparan bant genişliği sebebiyle dikkat çekmektedir.

Bu çalışmada eş-çökelme yöntemiyle farklı metal iyonları katkılı β-BaB_2O_4 nanopartiküllerin sentezi incelenmiştir. Sentezlenen β-BaB_2O_4, SEM-EDX, XRD, FTIR, UV-PL, ESR, TEM analizleri ve görüntü analiz programı (Kameram 5) yardımıyla karakterize edilmeye çalışılmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Bor

Periyodik sistemin 3A grubundaki tek ametal olan bor elementi, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopa sahiptir. Kristal yapısı Rhombohedral, atomik hacmi 4.6 cm^3 /mol, kaynama noktası 4002^oC, ergime noktası 2300^oC ve görünüşü 20°C ve 1 atm'de sarı kahverengidir. Doğada yaygın olarak bulunan elementlerden birisidir. Doğada serbest halde bulunmamaktadır. Farklı elementlerle bileşik halinde bulunur. Toprakta 10-20 ppm, deniz sularında 0.5-9.6 ppm ve tatlı sularda ise 0.01–1.5 ppm aralığında bulunmaktadır (Yegül, 2007).

Bor elementinin kimyasal özellikleri, morfolojisine ve tanecik boyutuna göre değişiklik göstermektedir. Mikron boyutundaki amorf bor kolaylıkla reaksiyona girerken kristal bor kolay reaksiyon vermez (Durgun, 2010).

Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye, Rusya ve ABD'de bulunmaktadır. Bunlar; ABD'nin Kaliforniya Eyaletinin güneyinde yer alan 'Mojave Çölü', Güney Amerika'da yer alan 'And Kemeri', Türkiye'nin de yer aldığı 'Güney-Orta Asya Orojenik Kemeri' ve Doğu Rusya'dır.

2014 yılındaki verilere göre Dünya bor rezervi 1.310.000 tondur. Bunun 953.300 tonu Türkiye'de, 100.000 tonu Rusya'da, 80.000 tonu ise ABD'de bulunmaktadır. Geri kalan kısmı da Çin, Şili, Sırbistan, Peru, Bolivya, Kazakistan ve Arjantin gibi ülkelerde yer almaktadır.

Dünya bor rezervlerinin %72'sine sahip olan ülkemizdeki bor yatakları özellikle Kırka (Eskişehir), Bigadiç (Balıkesir), Kestelek (Bursa) ve Emet (Kütahya) civarında bulunmaktadır. Türkiye'de rezerv açısından en çok bulunan bor cevherler;

- ✓ Kolemanit (Bigadiç) : %18
- ✓ Üleksit (Bigadiç): %1.39
- ✓ Tinkal (Kırka): %25.3
- ✓ Kolemanit + Propertit + Üleksit (Emet); % 55.3'lük bir pay ile bulunmaktadır.

Borlu bileşiklerin en fazla tüketildiği alan cam sanayisidir. Ergimiş haldeki cam ara mamulün akışkanlığı artmakta ve son ürünün yüzey sertliği ile dayanımı da yükselmektedir (Anonim, 2017).

Seramik sektöründe çoğunlukla sır ve fritlerde kullanılmaktadır. Sırlarda bor oksitin kullanılma amacı, esas itibarıyla cam ve malzeme arasında ısısal açıdan uyum sağlamak ve sırrın ısısal genleşme katsayısını düzenlemektir. Diğer bir sebebi, ergimenin başlarında cam oluşumunu sağlamaktır.

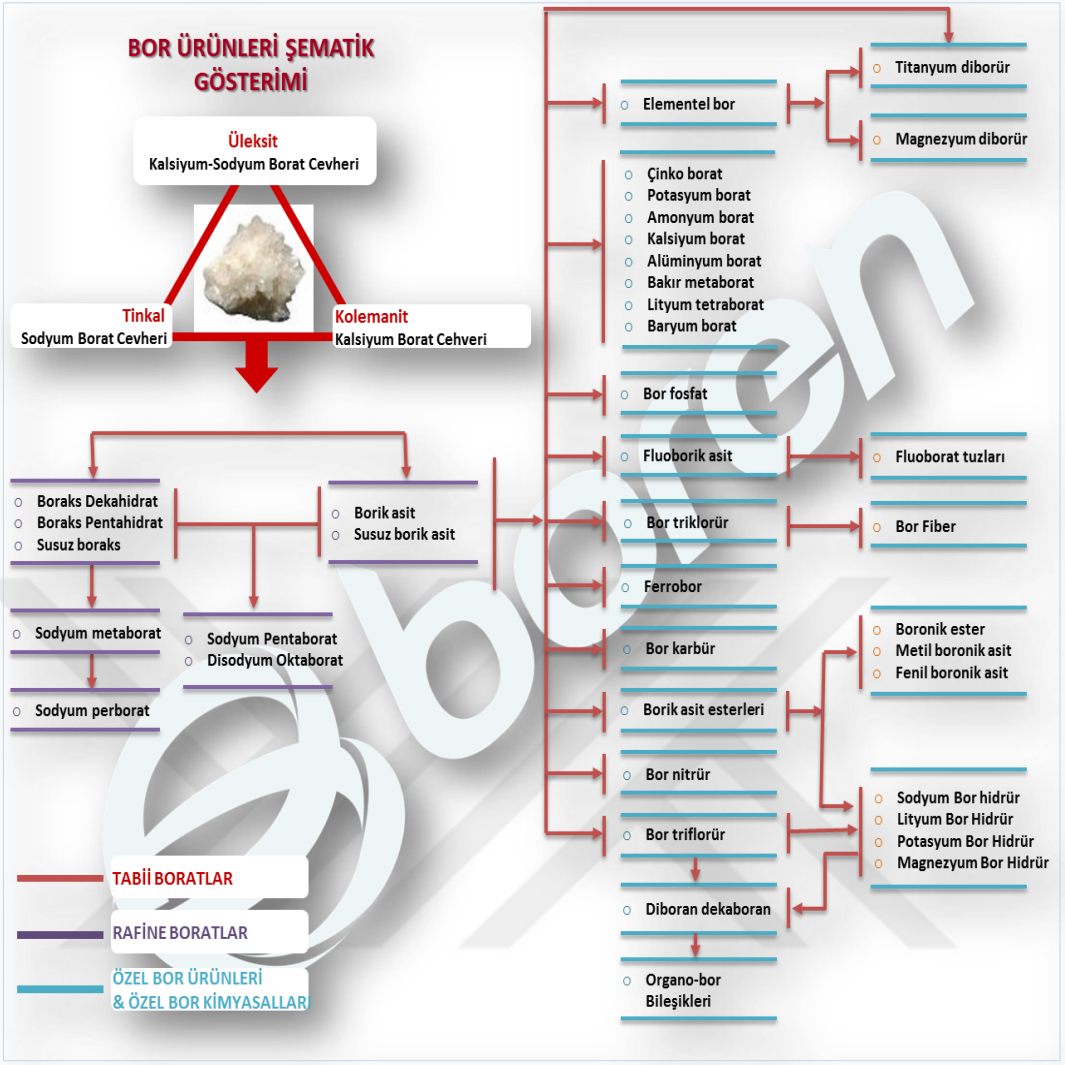
Sabun ve deterjanlarda mikrop öldürücü ve su yumuşatıcı etkisi sebebiyle boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini artırmak için toz deterjanlara sodyum perborat (mono ve tetra olarak) katılmaktadır. Sodyum perborat aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir temizleyicidir.

Bor mineralleri alev geciktirici olarak da kullanılmaktadır. Yanan malzemenin üzerine oksijenle temasını kesecek şekilde bor kaplanarak yanma bastırılmaktadır.

Bir bor minerali olan kolemanit, çimento sanayisinde kullanılarak, klinkerin pişirme sıcaklığını düşürmekte ve çimentonun özelliklerini olumlu yönde artırmaktadır. Bor içeren çimento; mukavemet, su ve gaz geçirgenliği, hidratasyon ısısı gibi parametreler açısından portland çimentosuna göre üstün özellikler göstermektedir.

Tarım, metalürji, kimya, enerji, sağlık ve ilaç gibi alanlarda farklı amaçlarla bor bileşikleri kullanılmaktadır (Anonim 2017).

Bor bileşikleri ürünleri, ham bor ürünleri, rafine bor ürünleri ve özel bor ürünleri olmak üzere üç grupta incelenmektedir. Birincil bor ürünleri olan ham bor ürünleri; bor cevherlerine fiziksel zenginleştirme işlemleri uygulandıktan sonra parça ya da öğütülmüş konsantre halde piyasaya sunulmaktadır. İkincil ürünler olarak adlandırılan rafine bor ürünleri; çözme, filtrasyon, kristalizasyon gibi temel işlemlerin uygulanması sonucu üretilmektedir. Üçüncül bor ürünleri ise özel bor ürünleridir ve ileri teknoloji gerektiren yöntemlerle belirli koşullarda üretilmektedir. Bor ürünlerinin şematik gösterimi Şekil 2.1'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Bor Ürünleri Şematik Gösterimi (Anonim 2017).

2.2. Baryum Metaborat

Baryum metaborat beyaz renkli, kokusuz, katı halde toz şeklinde bulunur ve mono hidratının özkütlesi 3.25-3.35 g/cm^3, ergime sıcaklığı 900-1050°C, kırılma indisi 1.55-1.60, 21°C'de sudaki çözünürlüğü %0.3 ve doygun çözeltisinin pH'ı 9.8-10.3 arasındadır (Dibello ve ark., 2004).

Baryum boratlar önemli ve dikkat çekici özelliklere sahiptir. Bu bileşiklerle ilgili yapılan çalışmalar, sadece bilimsel yönüyle değil, aynı zamanda modern teknolojik uygulamalarda kullanmak amacıyla yürütülmektedir. Baryum borat, baryum boron oksit, baryum diborat, baryum diborat tetraoksit ve borik asidin baryum tuzu olarak

adlandırılan baryum metaborat (Träger, 2012), yüksek kaliteli seramiklerin sırlanmasında, baryum titanat seramiklerinin formulasyonunda sinterleşme sıcaklığını düşürmek ve seramik yoğunluğunu artırmak amacıyla akınlaştırıcı olarak, oksit katotlarda ve su bazlı emülsiyon boyalarda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Akşener, 2013).

Susuz baryum metaboratın α ve β olmak üzere temel iki farklı kristal modifikasyonu vardır. α-BaB_2O_4 ve β-BaB_2O_4 polimorfları arasındaki faz dönüşüm sıcaklığı 925°C olup, yüksek sıcaklık (α) ve düşük sıcaklık (β) formları arasındaki kristal faz dönüşümünün kontrol altında tutulması çok hassas bir sıcaklık dengesi gerektirmektedir (Wu ve ark., 2002; Fedorov ve ark., 2008). Baryum metaboratın yapısını oluşturan anyonlarda, bor atomları ile bağ yapan oksijen atomları iki farklı koordinasyon ortamı oluşturabilirler. Bunlar tetrahedral ve trigonal koordinasyon yapılarıdır. Bu yapılar, bor atomlarının elektron orbitallerinin sp^3 ve sp^2 hibritleşmesi ile de uyumlu modellerdir (Gray, 1965).

Baryum metaboratın, düşük ve yüksek sıcaklık modifikasyonlarına ek olarak bir de T-BaB_2O_4 (Koçak, 2013), ya da (γ)-BaB_2O_4 olarak adlandırılan kararsız bir düşük sıcaklık modifikasyonu da bulunmuştur. Yamaguchi ve ark., (1980) (γ)-BaB_2O_4'ın 600°C civarında geri dönüşümsüz olarak α-BaB_2O_4'e dönüştüğünü belirtmişlerdir.

Reddy ve ark. (2012) tarafından eş-çökelme yöntemi ile Fe^{3+} iyonları katkılı β-BaB_2O_4 nanopartikül tozları sentezlenmiş ve spektral özellikleri incelenmiştir. Maddenin ortalama kristal boyutu 75 nm olarak bulunmuştur. EPR spektrumu, g = 4.23 ve g = 2.07'de iki rezonans sinyali göstermiştir. PL spektrumu, 419 nm ve 443 nm iki temel pik vermiştir. Partikül morfolojisi SEM analizi ile belirlenmiştir.

Reddy ve ark. (2013) tarafından Cr^{3+} iyonları katkılı β-BaB_2O_4 nanopartikül üretilmiş, yapısal ve spektral özellikleri incelenmiştir. XRD spektrumundan kristal boyutu belirlenmiş ve kristal yapının monoklinik olduğu tespit edilmiştir. SEM analizi ile yüzey morfolojisi ve emisyon spektrumdan ise, CIE kromatiklik koordinatları x=0.179 ve y=0.174 olarak hesaplanmıştır.

Zou ve ark. (2005) tarafından Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonları katkılı β-BaB_2O_4 nanopartikül sentezlenmiş ve fotolüminesans özellikleri incelenmiştir. Eş-çökelme yöntemi kullanılarak üretim yapılmıştır. Fotolüminesans spektrumda 630 nm'de Pb^{2+} katkılı β-BaB_2O_4 örneği için güçlü ve kararlı bir emisyon bandı gözlemlenmiştir. Cu^{2+}

iyonlarının katkısından sonra Pb^{2+} katkılı β-BaB_2O_4'ın lüminesans özellikleri büyük ölçüde artmıştır.

Reddy ve ark. (2012) tarafından Co^{2+} ve Ni^{2+} iyonları katkılı β-BaB_2O_4 nanopartikül sentezlenmiş ve optik özellikleri incelenmiştir. XRD spektrumundan kristal boyutu belirlenmiş ve kristal yapının monoklinik olduğu tespit edilmiştir. Optik absorpsiyon özellikleri incelendiğinde, Co^{+2} katkılı β-BaB_2O_4 nanopartikülleri için D_q= 960, B=900 ve C=3850 cm^{-1}, Ni^{+2} katkılı β-BaB_2O_4 nanopartikülleri için D_q= 900, B=850 ve C=3500 cm^{-1} olarak bulunmuştur.

Reddy ve ark. (2011) tarafından eş-çökelme yöntemiyle Cu^{2+} katkılı β-BaB_2O_4 nanopartikülleri sentezlenmiş ve spektral özellikleri incelenmiştir. XRD spektrumundan maddenin kristal boyutu 68 nm olarak bulunmuş ve FTIR spektrumdan Ba-O ve B-O titreşim bantlarının varlığı tespit edilmiştir.

Zou ve ark. (2005) tarafından, Eu^{2+} ve Dy^{3+} katkılı β-BaB_2O_4 nanopartikül sentezlenmiş ve lüminesans özellikleri incelenmiştir. Eu^{2+} katkılı BaB_2O_4 için 595, 615 ve 675 nm'de olmak üzere üç temel pik tespit edilmiştir. Dy^{3+} ve Eu^{2+} katkılarının birlikte kullanıldığı durumda Dy^{3+} fotolüminesans piki, Dy^{3+} yapıya bağlanırken deforme olduğundan tespit edilemediği belirtilmiştir.

Zhou ve ark. (2005) tarafından, β-BaB_2O_4 nanopartikülleri eş-çökelme yöntemiyle sentezlenmiş ve karakteristik özellikleri incelenmiştir. β-BaB_2O_4 nanopartikülleri, çökelti katkısı olarak farklı bazlar (amonyum hidrojen karbonat, dimetilamin ve trietilamin) kullanılarak sentezlenmiştir. TEM analizinden, ortalama tane boyutunun yaklaşık 40 nm olduğu bulunmuştur.

2.3. Nanopartiküller

Nanopartiküllerin tanımına ait birden çok yaklaşım söz konusudur. Daha dar anlamda, fiziksel özellikleri pek çok malzemeden farklı olan ve boyut aralığı 10 ile 20 nm arasında değişen partiküllere nanopartikül denilmektedir. Diğer bir yaklaşım ile nanopartiküller, 1 nm ile 1 µm boyut aralığında olmak üzere daha geniş bir boyut aralığı esas alınarak tanımlanmaktadır. Fakat en genel anlamda nanopartiküller; atom, iyon veya molekül kümelerinin oluşturduğu 1-100 nm boyut aralığındaki çok küçük parçacıklar olarak ifade edilmektedir (Nogi ve ark., 2012).

Boyut, şekil, yüzey özellikleri ve atomik dizilimleri hacimsel maddelerden farklı olan bu maddeler, farklı fiziksel ve kimyasal özellikler göstermektedir. Nano boyuttaki

partiküller, malzemeye, üstün mekanik, optik, manyetik, elektriksel ve termal özellikler kazandırmaktadır. Nanopartiküller, üretim metotlarına göre morfolojik farklılıklar göstermektedir. Bu farklılıklar, nano boyutlu malzemelerin uygulama alanlarının şekillenmesi açısından önemlidir (Şen, 2014).

2.3.1. Nanopartikül üretiminde kabul edilen yaklaşımlar

Nano boyutlu partikül üretiminde iki temel yaklaşım bulunmaktadır. Bu yaklaşımlar; yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya yaklaşımlarıdır. Her iki yöntemin avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Üretim ve çalışma parametreleri, oluşacak olan nanopartikülün boyutunu, morfolojisini, kristal yapısını, kimyasal kompozisyonunu etkilediğinden, malzemeye ait karakteristik özelliklerin geliştirilmesi prosesin kontrolü ile bağlantılıdır (Şen, 2014).

2.3.1.1. Yukarıdan aşağıya yaklaşımı

Hacimsel bir malzemenin mekanik, kimyasal veya diğer enerji türleri kullanılarak nano boyuta indirgenmesi, bu yaklaşımın temelini oluşturmaktadır. Üretim yöntemleri litografi, elektrobiriktirme ve mekanik öğütmedir (Şen, 2014).

Litografi, bilgisayar kartlarının ve baskılı devrelerin yapımında kullanılan bir yöntemdir. Nanolitografi olarak da adlandırılan yöntemdeki temel mekanizma, molekül skalasında yapıların bir yere biriktirilmesi veya oradan uzaklaştırılması olarak tanımlanmaktadır (Şen, 2014).

Elektrobiriktirme tekniğinin geçmişi çok eskilere dayanmaktadır. Elektrolitik çözeltiye elektrot daldırılmakta ve elektrota uygulanan potansiyel ile elektrot ve elektrolit ara yüzeyinde elektron transferi gerçekleşerek atomların elektrot yüzeyinde birikmesi sağlanmaktadır. Sonrasında ise redüklenen atomların kendinden önceki atomlarla bir araya gelmesi ile çekirdek oluşmaktadır (Şen, 2014).

Diğer yöntem ise, yüksek enerjili bilyalı değirmenler ile mekanik öğütme yöntemidir. Bilyalar arasında kalan tozlar, bilyaların uyguladığı kuvvet ile ezilerek nano boyuta getirilmektedir. Bu yöntemin en büyük dezavantajı kalan yüzey kalıntılarının kirlenmeye neden olması ve nanopartiküllerin geniş boyut dağılım aralığına sahip olmasıdır (Şen, 2014).

2.3.1.2. Aşağıdan yukarıya yaklaşımı

Atomik veya moleküler yapıların kimyasal reaksiyonlarla büyümesi ve nano boyutlu partikül elde edilmesi aşağıdan yukarıya yaklaşımın temelini oluşturmaktadır. Bu yaklaşımla daha kompleks yapıya sahip nanopartiküller sentezlenmektedir. Üretim, sıvı ve gaz fazından partikül elde etme şeklinde ikiye ayrılmaktadır. Sıvı fazdan nanopartikül üretimi, sol-jel ve eş-çökelme yöntemleridir. Gaz fazdan üretim ise, kimyasal buhar biriktirme, hidroliz ve piroliz gibi aerosol temelli yöntemlerdir (Şen, 2014).

Bu çalışmada eş-çökelme yöntemi kullanılarak nanopartikül sentezi gerçekleştirilmiştir.

2.3.1.2.1. Sol-jel yöntemi

Sol-jel yöntemi, metal klorür veya alkoksitlerin düşük sıcaklıklarda sulu ortamda ayrışması ve yoğunlaşması sonucu nanopartikül eldesi prensibine dayanmaktadır. Sol-jel dönüşümü ile üç boyutlu çapraz bağlayıcı içeren çözücüler yardımıyla katı formda nano boyutlu partikül sentezlenmektedir. Bu bağlayıcılar yardımıyla nanopartikül yoğunlaşmakta ve jel formunda üretim gerçekleştirilmiş olmaktadır. Düşük sıcaklıklarda çalışılabilmesi, gözenekli nanopartikül eldesi ve sol ve jel kısımlarının ayrı ayrı işlenebilir olması yöntemin önemli avantajlarındandır (Şen, 2014).

2.3.1.2.2. Eş-çökelme yöntemi

Eş-çökelme yöntemi, sulu veya sulu olmayan çözeltilerden ince taneli metal oksit ya da metal nanopartikül sentezlenmesi temeline dayanmaktadır. Nanopartiküller, partikül oluşumunu meydana getiren bir ajan ile çökelti haline getirilip filtrasyon işleminden geçirilmektedir. Elde edilen nanopartiküllerin boyutu ve morfolojisi; pH ve sıcaklık gibi parametrelerin değişimine bağlı olarak değişmektedir (Koç, 2013).

2.3.1.2.3. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi

Yöntemin esası, gaz faza geçirilen organometalik ve halojenürler gibi malzemelerin termal parçalanma ile nanopartiküle dönüşmesine dayanmaktadır. Redüksiyon durumunda; H_2, CO, CH_4 gibi redükleyici gazlar ile, redüksiyonun olmadığı şartlarda ise; N_2, He, Ar gibi taşıyıcı inert gazlar ile başlangıç reaktifi reaktöre taşınmaktadır. Yöntemin avantajları; sürekli bir sistem olması, yüksek saflıkta ve aglomere olmamış 30 nm altı nanopartikül elde edilebilmesidir (Şen, 2014).

2.3.1.2.4. İnert gaz yoğunlaştırma yöntemi

Bu yöntemde, yüksek sıcaklıktaki metalik ve organik malzemeler basınç altında inert gaz ortamında buharlaştırılmaktadır. Oluşan metal buharları hareket halindeki inert gaza çarparak yoğunlaşmakta ve nanopartikül elde edilmektedir (Şen, 2014).

2.3.1.2.5. Aerosol yöntemi

Yüksek saflıkta toz ya da film halinde nanopartikül eldesinde kullanılan en yaygın yöntem aerosol temelli yöntemlerdir Kimyasal ve fiziksel yollar ile üretilen buhar fazından nanopartikül sentezi gerçekleştirilmektedir. Aerosol temelli yöntemlerin önemli avantajları; nano boyutlu malzemelerin tane boyut kontrolünün kolay olması, metal ve metal oksitler, oksit olmayan seramikler, yarı-iletken veya süper iletken metallerin nano boyutta üretilebilir olmasıdır (Şen, 2014).

2.4. Fotokatalizör

Fotokatalizör malzemeler, UV veya halojen ışık kaynağı etkisi ile aktif hale gelerek, oksijen ve hidrojen radikalleri gibi kuvvetli yükseltgen ve/veya indirgen aktif yüzeyler oluşturan yarı iletken malzeme olarak tanımlanabilir (Sarıbel, 2017). İdeal bir fotokatalizörün sahip olması beklenilen temel özellikler;

- ✓ Halojen veya UV ışık altında aktif hale geçebilmesi,

- ✓ Yüksek yüzey alanı, düşük partikül boyutu ve yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olması
- ✓ Kolay sentezlenebilmesi ve fiyatının yüksek olmaması,
- ✓ Dış ortam koşullarına ve kimyasallara karşı dirençli olması,
- ✓ Toksik özellikte olmaması,

2.4.1. Homojen ve heterojen fotokatalizörler

Fotokataliz olayı, reaksiyon ortamının tek fazda veya fotokatalizör yüzeyi ile ara yüzeyde gerçekleşmesi bakımından homojen ve heterojen fotokataliz olmak üzere iki şekilde sınıflandırılmaktadır. Homojen katalizörler, reaksiyon ortamının tek fazda gerçekleştiği katalizörlere denilmektedir. Reaksiyon ortamının fotokatalizör yüzeyi ile ara yüzeyde gerçekleştiği katalizörlere ise heterojen katalizörler denir. Heterojen katalizörler tam yükseltgenmenin, dehidrojenasyonun ve hidrojen transferinin olduğu fotokatalizörlerdir. Daha çok, gaz kirliliklerinin arıtılmasında, göl veya gölet benzeri ortamlarda kirlilik barındıran yüzeylerin temizlenmesinde, virüslerin, bakterilerin parçalanmasında ve kötü kokuların giderilmesinde kullanılmaktadır. Heterojen fotokatalizörler fazların değişik olduğu ortamlarda etkili olup özellikle yarı iletken metal oksitler heterojen fotokatalizörlere örnek olarak verilebilir (Sarıbel, 2017).

2.5. Fotokatalitik Aktiviteye Etki eden Parametreler

Fotokatalitik aktivite, fotokatalitik reaksiyonlar sırasında oluşan redoks tepkimelerinde meydana gelen olumlu veya olumsuz hız değişimi olarak tanımlanmaktadır. Fotokatalizör olarak kullanılan yarı iletkenlerin, metal oksitlerin ve bunların polimer kompozitlerinin uyarılması için kullanılan UV ışınları, fotokataliz işlemini ekonomik yönden olumsuz etkilemektedir. Bu sebeple, güneş ışınlarının da içinde bulunduğu görünür ışıkta fotoaktif yeni fotokataliz malzemelerin geliştirilmesi çalışmaları, ışık kaynağı için gerekli olan enerji ihtiyacını azaltacağı için dikkat çekmektedir. Bu çalışmalar doğrultusunda malzemelerin fotokatalitik aktivitesini olumlu veya olumsuz yönde etkileyecek bazı parametreler üzerinde çalışmak gerekmektedir. Bu parametreler aşağıdaki şekilde sıralanabilir (Benli, 2014);

- ✓ Malzemenin yüzey alanı, partikül boyutu ve yüzey üzerindeki aktif merkez sayısı,

- ✓ Kristal türü ve boyutu
- ✓ Işın şiddeti ve ışınlama süresi,
- ✓ Sentezde kullanılan metal iyonu türü ve konsantrasyonu,
- ✓ Ortam sıcaklığı ve pH değeri,
- ✓ Kirlilik derişimi,
- ✓ Oluşan elektron ve boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesi,.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Deneylerde kullanılan reaktifler analitik saflıkta olup, deneylerde ihtiyaç duyulan de-iyonize su, S.Ü. İLTEK Laboratuvarındaki cihazdan temin edilmiştir. Bu tez çalışması kapsamında baryum borat nanopartikül üretiminde kullanılan reaktifler ve katkılar ile özellikleri Çizelge 3.1'de, deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları da Çizelge 3.2' de verildiği gibidir.

Çizelge 3.1. Nanopartikül eldesinde kullanılan reaktifler/katkılar ve özellikleri

Kimyasal Madde	Markası	Kullanım Amacı
$Ba(NO_3)_2.6H_2O$	Merck	Reaktif
$Na_2B_4O_7.10H_2O$	Merck	Reaktif
$Mn(NO_3)_2.4H_2O$	Merck	Doplayıcı
$Zn(NO_3)_2.6H_2O$	Merck	Doplayıcı
$Al(NO_3)_3.9H_2O$	Merck	Doplayıcı
$FeCI_3$	Merck	Doplayıcı
$BaCI_2.2H_2O$	Merck	Reaktif
$NaBO_2.4H_2O$	Merck	Reaktif

Çizelge 3.2. Kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları

Adı	Markası	Kullanım Amacı
Manyetik Karıştırıcı	IKA RCT Classic	Karıştırma ve ısıtma işlemlerinde
Etüv	Termal-EPC 7420	Kurutma işlemlerinde
Yatay Boru Tipi Fırın	Magma Therm MTTF	Uçucu bileşiklerin yapıdan uzaklaştırılmasında
Vakumlu Filtrasyon	Sartorius Stedim	Filtrasyon işlemlerinde
UV Cihazı	Shimadzu mini-1240	Fonksiyonel grupların belirlenmesinde
SEM-EDX Cihazı	ZeissEvo/LS 10	Nanopartikül yüzey morfolojisi belirlenmesinde
FTIR Cihazı	Bruker Vertex 70	Yüzeydeki fonksiyonel grupların belirlenmesinde
ESR Cihazı	Jeol Jes-FA300	Katkının yapıya katılıp katılmadığının araştırılmasında
XRD Cihazı	Bruker D8 Advance	Kristal yapının belirlenmesinde
PL Cihazı	Hitachi F7400	Maddenin safsızlıklarının ve kusur hallerinin belirlenmesinde
TEM Cihazı	Jeol Jem-2100 (UHR)	Partikül boyutu ve yüzey yapısı belirlenmesinde
Argenit Digital Mikroyapı Görüntü ve Analiz Sistemi	Kameram 5	Partikül boyut dağılımının belirlenmesinde

3.1. Nanopartikül Eldesinde Kullanılan Reaktifler ve Katkılar

3.1.1. $Ba(NO_3)_2.6H_2O$

Molar kütlesi 261.34 g/mol, erime noktası 592°C, yoğunluğu 3240 kg/m^3, kütle yoğunluğu 1600 - 1900 kg/m^3, katı halde bulunan, beyaz renkli, kokusuz, yanıcı olmayan bir bileşiktir. pH değeri 5-8 (su: 50 g/l, 25°C) arasındadır. Sudaki çözünürlüğü 94 g /l (20°C)'dir (Anonim, 2017).

3.1.2. $Na_2B_4O_7.10H_2O$

Molar kütlesi 381.37 g/mol, erime noktası 75°C, katı halde bulunan, kokusuz, tatsız, beyaz renkli bir bileşiktir. Sıcak ve soğuk suda çözünür, metanolde çözünmez (Anonim, 2017).

3.1.3. $Mn(NO_3)_2.4H_2O$

Molar kütlesi 178.95 g/mol, yoğunluğu 1.54 g/cm^3, katı halde bulunan, pembe renkli, kokusuz, yanıcı olmayan bir bileşiktir. Suda çözünürlüğü 1.610 g/l (20°C)'dir (Anonim, 2017).

3.1.4. $Zn(NO_3)_2.6H_2O$

Molar kütlesi 287.5 g/mol, erime noktası 100°C, yoğunluğu 1970 kg/m^3, kütle yoğunluğu 800 - 1000 kg/m^3, katı halde, beyaz, kokusuz bir bileşiktir. pH değeri 4-6 (su: 50 g/l, 25°C) arasındadır. Hava ile temasında nem çekme özelliğine sahiptir. Su ve alkolde çözünür. Sudaki çözünürlüğü ~ 965 g /l (20°C)'dir (Anonim, 2017).

3.1.5. $Al(NO_3)_3.9H_2O$

Molar kütlesi 375.13 g/mol, kaynama sıcaklığı 135°C, erime noktası 73°C, katı, beyaz renkli, kokusuz halde bulunan bir kimyasaldır (Anonim, 2017).

3.1.6. $FeCI_3$

Molar kütlesi 162.21 g/mol, yoğunluğu 2900 kg/m^3, yanıcı olmayan, yükseltgenme potansiyeli olan bir kimyasaldır (Anonim, 2017).

3.1.7. $AlCI_3.6H_2O$

Molar kütlesi 241.43 g/mol, kaynama noktası 182.22°C, erime noktası 100°C, katı, kokusuz, sarımtırak renkli bir kimyasal bileşiktir. Soğuk suda, sıcak suda, dietil eterde kolayca çözünür. Alkol, gliserol, propilen glikol içinde çözünmektedir (Anonim, 2017).

3.1.8. $BaCI_2.2H_2O$

Susuz baryum klorürün ($BaCl_2$) mol kütlesi 244.28 g/mol, yoğunluğu 3856 kg/m^3'dir. Baryum klorür dihidratın ($BaCl_2.2H_2O$) ise mol kütlesi 244.28 g/mol, yoğunluğu 3097 kg/m^3'dir. Baryum klorür, HCl ile $BaCO_3$ veya BaS'ün reaksiyonu sonucu meydana gelen sulu çözeltinin filtrasyonu ile elde edilmektedir (Koçak, 2013).

3.1.9. $NaBO_2.4H_2O$

Molekül ağırlığı 137.86 g/mol, kaynama noktası 1575°C, yoğunluğu 1720 kg/m^3, erime noktası 75°C, beyaz kristal katı şeklinde olan, kokusuz bir kimyasaldır. Suda çözürlüğü ~203 g/l (20°C)'dir (Anonim, 2017).

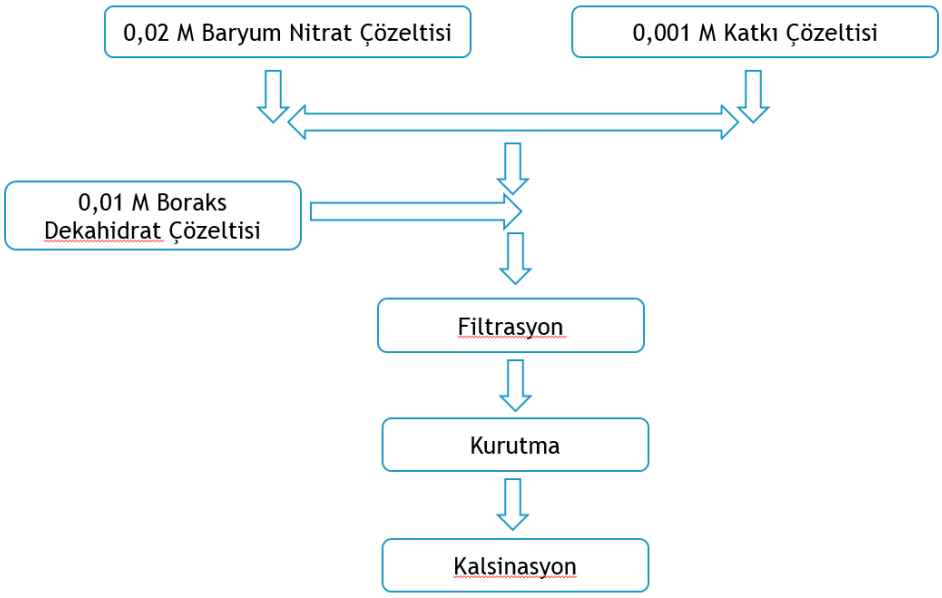
3.2. Yöntem

Birinci deney yöntemi, Koçak (2013) tarafından yapılan çalışmadaki üretim şartları esas alınarak belirlenmiştir. Hazırlanan $BaCI_2$ ve $NaBO_2$ çözeltileri, 80°C'deki su banyosu (GFL 1083) içerisine yerleştirilmiştir. Reaktör içerisine de toz halinde 3.8g Ferrosen konulmuştur. Su banyosu içerisinde bulunan reaktifler peristaltik pompa yardımıyla 0.1 l/dk. akış hızıyla reaktöre beslenmiştir. Reaktör içerisi, dış sıcaklık kontrolü yapabilen bir kroystat (Thermo Haake C40P) yardımıyla 85°C'ye getirilmiştir. Reaktör içerisine alınan çözelti, 400 rpm karıştırma hızında (IKA RCT Basic)

karıştırılmıştır. Reaktif beslemesinin ardından reaksiyonun tamamlanması için reaktör içerindeki karışım 30 dk. boyunca karıştırılmış ve sonrasında karıştırma durdurularak 60 dk. dinlendirilmiştir. Elde edilen süspansiyon vakumlu filtrasyon (Sartorius Stedim) işleminden geçirilmiş ve 85°C'deki etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur. Elde edilen katı, 800°C'deki boru tipi fırında (Magma Therm MTTF 1200) hava ortamında 10°C/dk. ısıtma hızı ile bir saat boyunca kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur.

İkinci deney yönteminde, başlangıç olarak, 0.02 mol $Ba(NO_3)_2$ çözeltisi ile 0.01 mol $Na_2B_4O_7$ çözeltisi ve 0.001 mol katkı çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan katkı çözeltisi, $Ba(NO_3)_2$ çözeltisi içerisine ilave edilmiş ve manyetik karıştırıcı (IKA RCT Classic) yardımıyla 900 rpm karıştırma hızında, 20 dk. boyunca 50°C'de karıştırılmıştır. Elde edilen bu karışım, 0.02 M $Na_4B_4O_7$ çözeltisi içerisine eklenerek 30 dk. boyunca 50°C'de manyetik karıştırıcıda (IKA RCT Classic) karıştırılmıştır. Reaksiyon denklemi Eşitlik 3.1'de, işlemin akım şeması ise, Şekil 3.1'de verildiği gibidir.

$$2Ba(NO_3)_2.6H_2O + Na_4B_4O_7.10H_2O + \text{katkı} \rightarrow 2Ba(BO_2)_2.xH_2O{:}\,\text{katkı} + 4NaNO_3 + (22-2x)H_2O \quad (3.1)$$



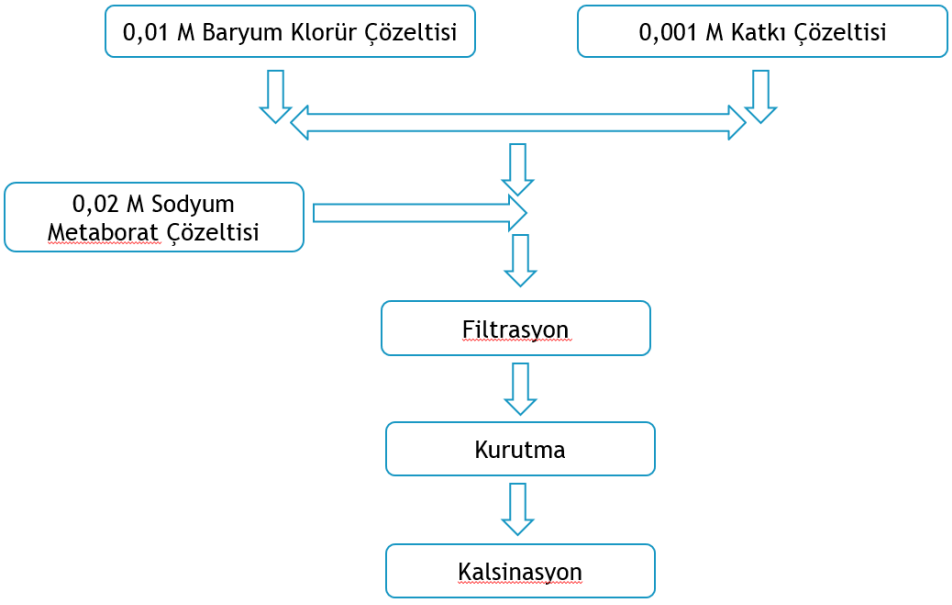
Şekil 3.1. β-BaB_2O_4 nanopartikül üretim akım diyagramı (2.yöntem)

Karıştırma işlemi sonrasında ele geçen süspansiyon vakumlu filtrasyon seti (Sartorius Stedim) yardımıyla filtre edilmiştir. Filtrasyon işlemi sonrası elde edilen katı, sıcak de-iyoize su ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi sonrasında 85°C'deki etüvde (Termal-

EPC 7420) 24 saat süre ile kurutulmuştur. Elde edilen katı, 10°C/dk. ısıtma hızı ile 800°C'deki boru tipi fırında (Magma Therm MTTF 1200) hava ortamında bir saat boyunca kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş ve nanopartikül eldesi gerçekleşmiştir. Elde edilen nanopartiküllerin karakterizasyonu; UV Spektrofotometre (Shimadzu mini-1240), SEM-EDX (Zeiss Evo/LS 10), FTIR (Bruker Vertex 70), ESR (Jeol Jes-FA300), XRD (Bruker D8 Advance), TEM (Jeol Jem-2100 (UHR) ve Argenit digital mikroyapı görüntü ve analiz sistemi (Kameram 5) cihazları yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

Üçüncü deney yönteminde ilk olarak, 0.01 mol $BaCI_2$ çözeltisi ile 0.02 mol $NaBO_2$ çözeltisi ve 0.001 mol katkı çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan katkı çözeltisi, $BaCI_2$ çözeltisi içerisine ilave edilmiş ve manyetik karıştırıcı (IKA RCT Classic) yardımıyla 20 dk. boyunca 50°C'de karıştırılmıştır. Elde edilen bu karışım, 0.02 M $NaBO_2$ çözeltisi içerisine eklenerek 30 dk. boyunca 50°C'de manyetik karıştırıcıda (IKA RCT Classic) karıştırılmıştır. Reaksiyon denklemi Eşitlik 3.2'de ve akım şeması da Şekil 3.2'de verildiği gibidir.

$$BaCI_2.2H_20 + 2NaBO_2.4H_20 + katkı \rightarrow BaBO_2.\times H_20{:}\, katkı + 2NaCl + (10-x)H_20 \qquad (3.2)$$



Şekil 3.2. β-BaB_2O_4 nanopartikül üretim akım diyagramı (3.yöntem)

Karıştırma işlemi sonrasında ele geçen süspansiyon bir önceki deney yönteminde uygulanan işlemlere tabi tutulmuştur. Elde edilen nanopartiküllerin

karakterizasyonu, UV Spektrofotometre (Shimadzu mini-1240), SEM-EDX (Zeiss Evo/LS 10), FTIR (Bruker Vertex 70), ESR (Jeol Jes-FA300), XRD (Bruker D8 Advance), TEM (Jeol Jem-2100 (UHR) ve Argenit digital mikroyapı görüntü ve analiz sistemi (Kameram 5) cihazları yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın son basamağında, üretilen Zn^{2+} iyonu katkılı β-BaB_2O_4'ın fotokatalitik aktivitesi araştırılmıştır. Sentezlenen β-BaB_2O_4:Zn nanopartiküllerinin fotokatalitik aktivitesi, tekstil endüstrisinde yaygın biçimde kullanılan metilen mavisi boyarmaddesinin sulu çözeltilerden giderimi incelenerek araştırılmıştır. Bu amaçla UV ışık kaynağı kullanılmıştır. 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. Belirlenen konsantrasyonlardaki metilen mavisi çözeltileri (3-7 mg/l) kuartz küvetlere aktarılmış ve 0.4 mg/ml β-BaB2O4:Zn nanopartikülleri ile karıştırılmıştır. Boya çözeltileri fotoreaktörlere yerleştirilmeden önce, β-BaB2O4:Zn nanopartikülleri varlığında süspansiyon halindeki çözeltinin adsorpsiyon-desorpsiyon dengesine ulaşması için karanlık koşullar altında 10 dakika karıştırılarak bekletilmiştir. Dengeye ulaşılmasının ardından UV ışık ile aydınlatılarak belirli zaman aralıklarında çözeltinin UV bölge absorbsiyon spektrumları kaydedilerek boya çözeltisinin absorbans değerlerindeki değişimler (dolayısıyla boya konsantrasyonundaki değişimler) tespit edilmiştir. Fotokatalitik bozunma sırasında farklı zamanlarda kaydedilen absorbas değerleri ve boyanın maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyundaki ölçülen absorbans değeri kullanılarak boya için % bozunma değerleri Eşitlik 3.3 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\%Bozunma = \frac{C_\circ - C}{C_\circ} x100 = \frac{A_\circ - C}{A_\circ} x100 \qquad (3.3)$$

Burada, C_o ve A_o başlangıçtaki derişim ya da Absorbans değeri, C ve A t anındaki derişim ya da absorbans değeridir.

3.3. Nanopartikülün Karakterizasyonu için Kullanılan Cihazlar

Nano boyuttaki yapılar için çeşitli karakterizasyon teknikleri bulunmaktadır ve bu teknikler sayesinde nano yapıların atomik boyutlara kadar görülmesi mümkün olup yapısal, optik ve elektron geçiş özellikleri gibi özelliği de incelenebilmektedir.

3.3.1. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobunda görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektronların numune yüzeyinde taratılması esnasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışın tüpünün ekrana aktarılmasıyla oluşturulur. Günümüzdeki SEM cihazlarında bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar ekranına aktarılmaktadır (Aktürk, 2013).

3.3.2. Enerji saçılmalı X-ışını spektrometresi (EDX)

Enerji Saçılmalı X-ışını Spektrometresi, numuneden çıkan karakteristik X-ışınlarının enerjilerinin toplanması ve değerlendirilmesi amacıyla kullanılan bir analiz yöntemidir. Bu analizde sıvı azot ile soğutulan bir dedektör kullanılmaktadır. Numune içerisinde bulunan atomlar yüksek enerjiye sahip elektronlar tarafından iyonize olduklarında, X-ışını oluşturmaktadırlar. Bu X-ışınları, EDX dedektöründe bulunan Si(Li) kristali tarafından elektronik sinyale çevrilmektedir. Daha sonra sonuçlar numunede bulunan atomların X-ışınları histogramına dönüştürülmektedir. Bu analiz ile numunenin içeriği ve bulunuyorsa alt bileşenleri hakkında kalitatif ve yarı kantitatif bilgi elde edilmektedir (Usta, 2012).

3.3.3. X-Ray Difraktometresi (XRD) analizi

Kristal atomlarının geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe hakkındaki bilgiler bu analiz yöntemiyle tespit edilmektedir. Bu sebeple X-ışını kırınım yöntemi (XRD) kristal bileşiklerin nitel olarak tanımlanmasında kullanılan bir yöntemdir. Yüksek enerjili elektron demeti çekirdeğe yakın kabuktaki bir elektrona çarparak onu yerinden

çıkartırsa, elektron kaybından dolayı atom kararsız hale geçmektedir. Boş kalan elektronun yeri daha yüksek enerjili bir elektron tarafından doldurulmaktadır. Bu elektron geçişinden kaynaklanan enerji farkı, karakteristik X-ışını fotonu olarak yayınlanmaktadır. X-ışını kırınımı, kristal düzleme gönderilen X-ışınlarının kristalin atom düzlemlerine çarparak yansıması olayı olarak tanımlanır, fakat buradaki yansıma ışığın bir ayna düzleminden yansımasından farklıdır. Kırınım olayında gelen X-ışınları kristal yüzeyin altındaki atom düzlemine ulaşmaktadır, yani kırınım yüzeysel bir olay değildir (Kılıç ve ark., 1992)

3.3.4. Elektron Spin Rezonans (ESR) Spektrometresi

ESR spektroskopisi, malzemelerin manyetik özelliklerini belirlemek için kullanılan, numunenin manyetik alan içine konulmasıyla mikrodalga enerjisi soğurması yoluyla numune içindeki manyetik birimlerle ilgili bilgi edinmesini sağlayan bir analiz yöntemidir. ESR tekniği ile incelenebilen malzemeler; çift radikaller, katı, sıvı ya da gaz içindeki serbest radikaller, iletkenlik elektronları, yarı iletkenler ve kristallerdeki kusur merkezleri, nadir toprak elementleri ve bazı geçiş iyonlarıdır (Korpayev, 2016).

3.3.5. UV-Görünür Işık Spektroskopisi (UV-Vis)

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopisi bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki azalmasının ölçülmesidir ve ışın şiddetindeki azalma absorplamanın arttığını göstermektedir. UV-Vis spektroskopi çoğunlukla çözeltideki moleküller veya inorganik iyon ve komplekslerin ölçümünde kullanılmaktadır. Bir absorpsiyon spektrumu molekülün yapısını gösteren birçok absorplama bantlarından meydana gelmektedir (Usta, 2012).

3.3.6. Fourier Dönüşüm Spektroskopisi (FTIR)

Sentezlenen tozların reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası mevcut kimyasal bağları tespit etmek amacıyla FTIR spektroskopisi kullanılmaktadır. Elektromanyetik spektrumun infrared (IR) bölgesi, dalga sayısı 12800-10 cm^{-1} veya dalga boyu 0.77-

1000 mm aralığındaki ışını kapsamaktadır. Analitik uygulamalarda en çok kullanılan bölge, orta IR ışının bir bölümü olan 4000-670 cm^{-1} veya 2.5-15 mm aralığıdır.

Titreşim spektrumları, titreşen enerji düzeylerinin değişmesiyle oluşmaktadır. İnfrared bölgede bir titreşim bandının gözlenebilmesi için molekülün titreşimi sırasında elektriksel dipol momentinin değişmesi gerekmektedir.

Cihazın çalışma prensibi şu şekildedir; kaynaktan çıkan ışının yarısı örnekten, diğer yarısı referanstan geçmektedir. Monokromatörden geçen ışın, dalga boylarına ayrılıp dedektör üzerine düşmekte ve elektrik sinyaline çevrilmektedir (Sarıbuğa, 2014).

3.3.7. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

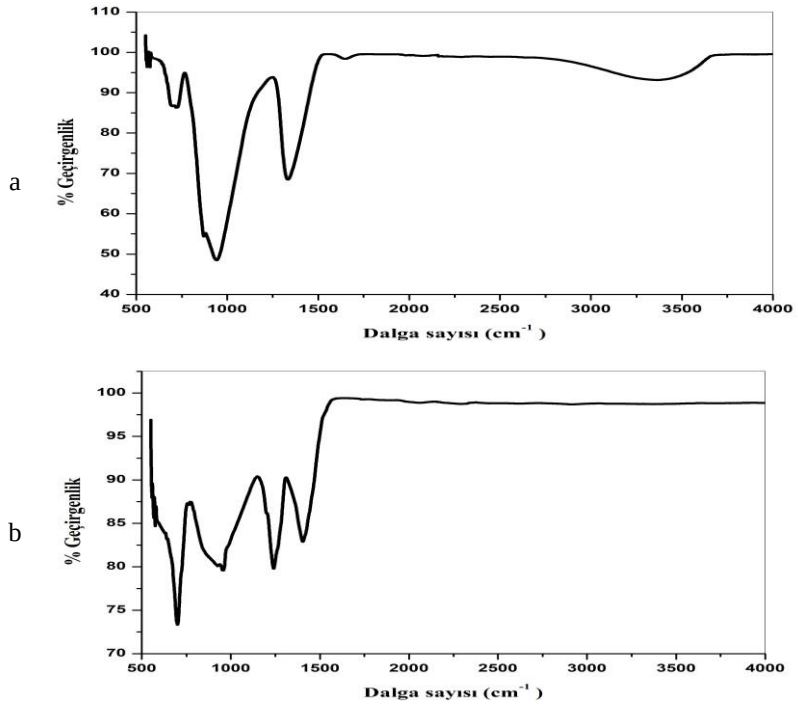
TEM analiz yöntemi, numuneye gönderilen paralel bir elektron demetiyle numuneden doğrudan geçen kırınıma uğramamış ışınları ve numunenin belirli düzlemlerinden uygun açılarda kırınıma uğramış ışınları numunenin altında toplamak esasına dayanmaktadır. Işınların yansımasından elde edilen bölgeler karanlık ve aydınlık olarak görüntülenmektedir. Bu karakterizasyon metodu ile hem kırınım hem de nano boyutta görüntüleme aynı anda yapabilmektedir. Bu sayede malzemeler mikroyapısal olarak incelenebilmekte ve kristal yapıları ortaya çıkartılabilmektedir (Öztekin, 2013).

3.3.8. Fotolüminesans spektroskopisi (PL)

Fotolüminesans spektroskopisi, yarı iletken malzemelerin elektronik yapılarını ve optik özelliklerini araştırmada kullanılan, malzemeye zarar vermeyen deneysel bir analiz yöntemidir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Çalışmanın başlangıcında β-BaB_2O_4 nanopartikül sentezinin, β-BaB_2O_4 üretim ortamına eklenecek bir katkı yardımıyla doğrudan gerçekleştirilebilirliği incelenmiştir. Bu amaçla β-BaB_2O_4 nanopartikül sentezi çalışmalarına, Koçak (2013) tarafından yapılan çalışmada verilen β-BaB_2O_4 üretim yöntemi modifiye edilerek başlanmıştır. Katkı maddesi olarak nanopartikül sentezinde yaygın biçimde kullanılan ferrosen maddesi seçilmiştir. Hazırlanan $BaCI_2$ ve $NaBO_2$ çözeltileri, içerisinde toz halinde ferrosen maddesi bulunan reaksiyon kabına peristaltik pompalar yardımıyla ayrı ayrı beslenmiştir. Reaksiyon ortam sıcaklığı, dış sıcaklık kontrolü yapabilen bir soğutmalı termostat yardımıyla 85°C'de sabit tutulmuştur. Reaktif beslemesinin ardından reaksiyonun tamamlanabilmesi için 30 dk. süre ile karıştırma işlemine devam edilmiş ve sonrasında karıştırma durdurularak 60 dk. dinlendirilme işlemi yapılmıştır. Ele geçen süspansiyon filtre edilmiş ve 85°C'deki etüvde 24 saat kurutulmuştur. Elde edilen katı madde boru tipi bir fırında 800°C sıcaklıkta hava ortamında 1 saat kalsine edilmiştir. Kalsinasyon öncesi ve sonrası katı numuneye ait FTIR analizleri yapılmış (Şekil 4.1) ve partikül boyut dağılımları belirlenmiştir (Şekil 4.2.).

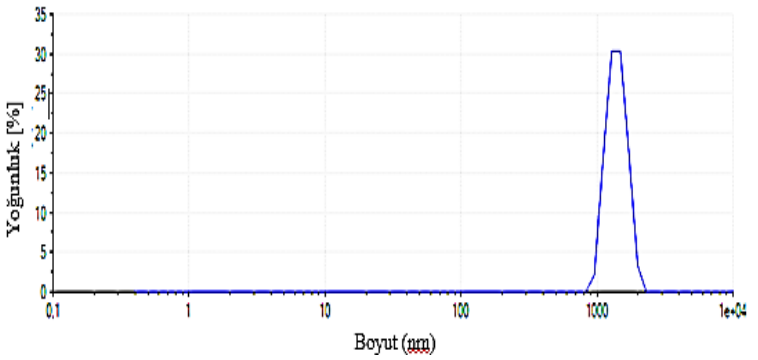


Şekil 4.1. Ferrosen katkılı β-BaB_2O_4'ın FTIR grafiği (a) kalsinasyon öncesi, (b) kalsinasyon sonrası (Reaktifler: $BaCI_2.2H_2O$ + $NaBO_2.4H_2O$; Reaksiyon T: 50°C; Kalsinasyon T: 800°C)

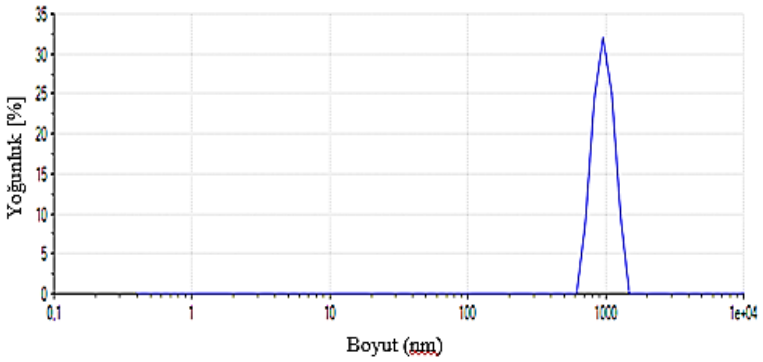
Şekil 4.1 (a)'dan görüldüğü gibi, ferrosen varlığında gerçekleştirilen β-BaB_2O_4 üretimi sonucu elde edilen katıdaki fonksiyonel gruplarda kısmen kaymalar olmakla birlikte, saf ortamda üretilen β-BaB_2O_4'a ait fonksiyonel gruplarla benzerlik göstermektedir. Kalsine edilmemiş katıda 3363 cm^{-1} dalga sayısında H-O-H asimetrik gerilim titreşimi, 1650 cm^{-1} dalga sayısında benzer şekilde H-O-H bükülme titreşimi, 1300 ile 1348 cm^{-1} dalga sayısı aralığında metaborat içerisindeki piroborat ve ortaborat gruplarındaki BO_3'e ait gerilme titreşimi, 938 cm^{-1} dalga sayısında üçlü, dörtlü, beşli borat gruplarındaki BO_4 yapısının B-O gerilme titreşimi, 869 cm^{-1} dalga sayısında tetrahedral BO_4 yapısının B-O bağ gerilimi, 722 cm^{-1} dalga sayısında görülen güçlü absorpisyon bandı, $[B_3O_6]^{3-}$ grubuna ve 680 cm^{-1} dalga sayısında B-O bağının spesifik titreşimine ait pikler mevcuttur (Reddy ve ark., 2012). Bununla birlikte ferrosen yapısından kaynaklanabilecek herhangi bir pik mevcut değildir. Bu durum, ferrosenin β-BaB_2O_4 yapısına katılmadığına işaret etmektedir.

Şekil 4.1 (b)'den görüldüğü gibi, kalsine edilmiş katıda 3363 cm^{-1} ve 1650 cm^{-1} dalga sayılarındaki yapıdaki suyun içerisindeki O-H geriliminden kaynaklanan pikler ortadan kalkmış olup, β-BaB_2O_4 yapısındaki spesifik pikler mevcudiyetini devam ettirmektedir (Reddy ve ark., 2005).

a



b



Şekil 4.2. Ferrosen katkılı β-BaB_2O_4'ın partikül boyut dağılımı (a) kalsinasyon öncesi, (b) kalsinasyon sonrası (Reaktifler: $BaCI_2.2H_2O$ + $NaBO_2.4H_2O$; Reaksiyon T: 50°C; Kalsinasyon T: 800°C)

Şekil 4.2 (a)'dan görüldüğü gibi, ferrosen katkısı varlığında kalsinasyon öncesi ele geçen β-BaB_2O_4'ın partikül boyut dağılımı 1-5 µm aralığında iken, Şekil 4.2 (b)'deki kalsinasyon sonrası elde edilen β-BaB_2O_4'ın partikül boyut dağılımı 0.9-1.1µm boyut aralığındadır. Kalsinasyon işleminin partikül boyut dağılımını önemli oranda değiştirmediği tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, β-BaB_2O_4 nanopartikül üretiminin, üretim ortamına katılacak katı haldeki bir katkı maddesi varlığında arzu edilen şekilde gerçekleşmediğini göstermektedir. Bu sebeple çalışmanın sonraki aşamalarına β-BaB_2O_4 nanopartikül sentezi için literatürde Reddy ve ark. (2005, 2011, 2012, 2013) ile Zou ve ark.(2005) tarafından verilen yöntem dikkate alınarak devam edilmiştir. Bu yöntem, Materyal ve Yöntem bölümünde ayrıntıları verilen ikinci yöntem (Eşitlik 3.1) ile tanımlanmaktadır.

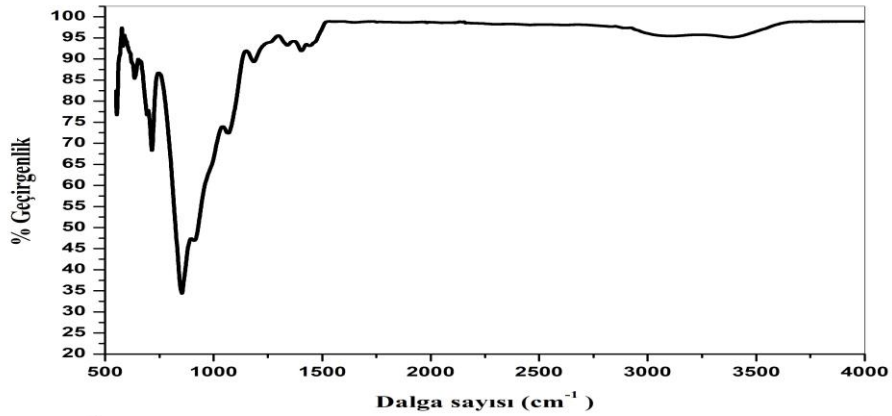
Ayrıca, tarafımızdan ilk kez denenen ve üçüncü sentez yöntemi olarak Materyal ve Yöntem bölümünde ayrıntısı verilen yöntem (Eşitlik 3.2) ile nano β-BaB_2O_4 üretim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Katkı maddeleri olarak; ikinci sentez yönteminde, $Mn(NO_3)_2.4H_2O$, $Al(NO_3)_3.9H_2O$ ve $Zn(NO_3)_2.6H_2O$, üçüncü sentez yönteminde ise, $FeCI_3$, $AlCI_3.6H_2O$ ve $MnCI_2.4H_2O$ seçilerek çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Katkı maddeleri seçilirken literatürde daha önce çalışılmamış ve reaktifler ile ortak anyon içeren katkılar tercih edilmiştir.

İkinci sentez yöntemi ile yapılan çalışmalarda; $Mn(NO_3)_2.4H_2O$, $Al(NO_3)_3.9H_2O$ ve $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ katkıları varlığında üretim gerçekleştirilebilmiştir. Üçüncü sentez yöntemi için sadece $FeCI_3$ katkısı varlığında üretim gerçekleştirilebilmiştir. $AlCI_3.6H_2O$ katkısı, farklı oranlarda denenmiş olmasına rağmen istenilen miktarda üretim gerçekleştirilememiştir. $MnCI_2.4H_20$ katkısı varlığında üretim yapılmış olmasına rağmen, kalsinasyon sonrası ürün eridiğinden başarı sağlanamamıştır. Bu sebeple deneysel çalışmalara; ikinci sentez yöntemi için; $Mn(NO_3)_2.4H_2O$, $Al(NO_3)_3.9H_20$ ve $Zn(NO_3)_2.6H_2O$, üçüncü sentez yöntemi için ise $FeCI_3$ katkıları dikkate alınarak devam edilmiştir.

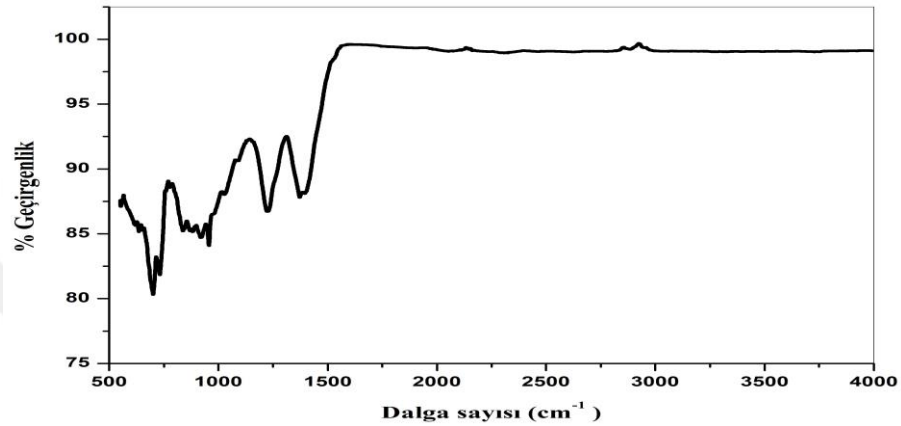
Ferrosen katkısı, reaksiyon kabının çeperlerine/karıştırıcı yüzeyine yapıştığından ve su içerisinde istenilen şekilde dağılmadığından, bu katkı ikinci ve üçüncü üretim yöntemlerinde katkı maddesi olarak dikkate alınmamıştır.

İkinci üretim yöntemi ile yapılan çalışmalarda üretilen β-BaB_2O_4'ın FTIR analizleri Şekil 4.3'de verildiği gibidir.

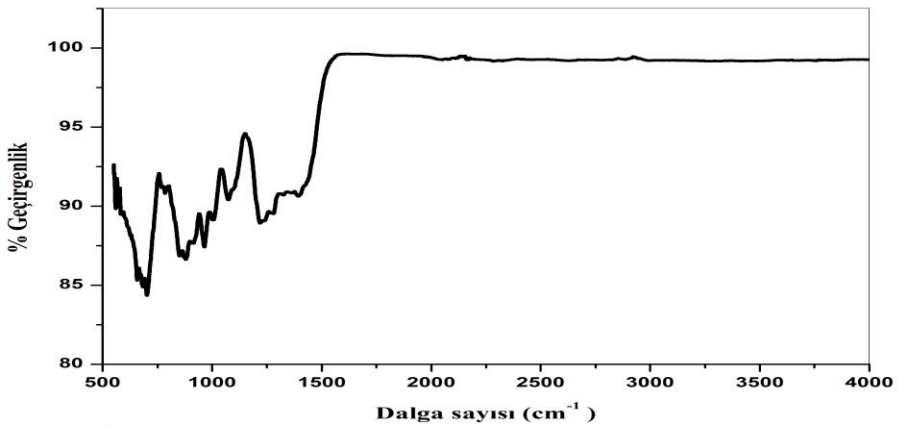
a



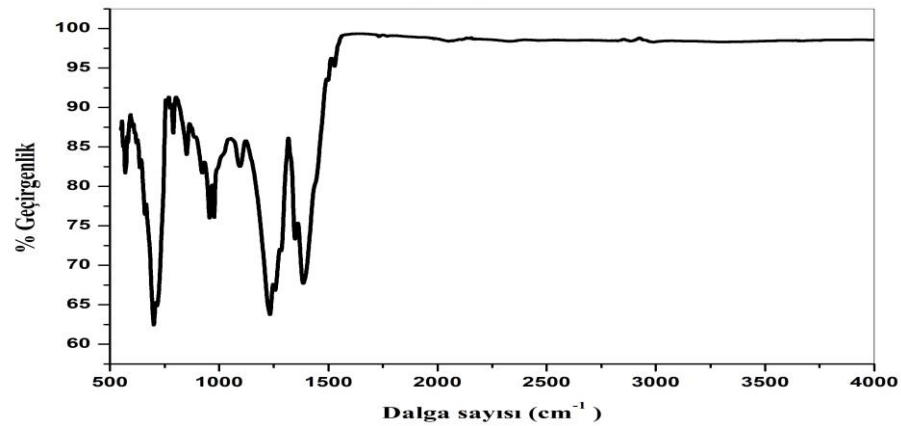
b



c



d



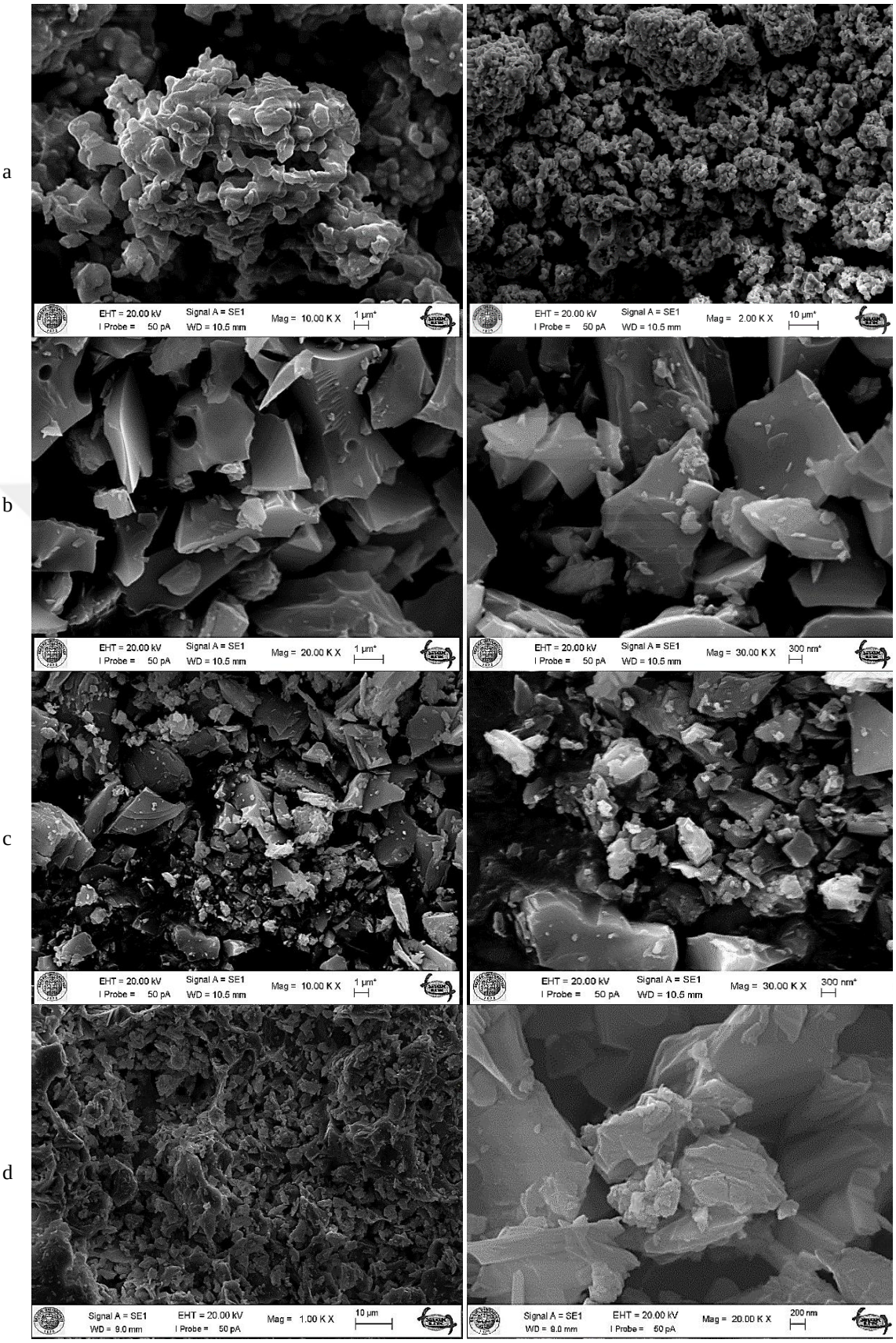
Şekil 4.3. İkinci üretim yöntemi ile üretilen (a) katkısız, (b) Mn^{2+}, (c) Al^{3+}, (d) Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4 kristallerine ait FTIR grafikleri (Reaktifler: $Ba(NO_3)_2.6H_2O$ + $Na_2B_4O_7.10H_2O$; Reaksiyon T: 50°C; Kalsinasyon T: 800°C)

Şekil 4.3 (b)'den görüldüğü gibi, $Mn(NO_3)_2.4H_2O$ katkısı varlığında, 2900 cm^{-1} dalga sayısında O-H gerilim titreşimine, 1372-1397 cm^{-1} dalga sayısı aralığında metaborat, ortoborat ve piroborat yapısında yer alan BO_3 grubuna ait gerilim titreşimine, 1087-1224 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki pikler boroksal halkasındaki trigonal BO_3 yapısında yer alan B-O'nun gerilim titreşimine, 1028-1087 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki pikler tri, tetra ve pentaborat yapılarındaki BO_4 gerilim titreşimine, 836-980 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki pikler ve 1028-1087 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki pikler tri, tetra ve pentaborat yapılarındaki BO_4 içerisindeki B-O'nun gerilim titreşimine, 702-730 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki pikler $[B_3O_6]^{3-}$ yapıya ve B-O-B bükülme titreşimine işaret etmektedir.

Şekil 4.3 (c)'den görüldüğü gibi, $Al(NO_3)_3.9H_2O$ katkısı varlığında, 1325-1392 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki pikler metaborat, ortoborat ve piroborat yapısında yer alan BO_3 grubuna ait gerilim titreşimi, 1273-1280 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki pikler $[B_3O_6]^{3-}$ içerisindeki $[BO_3]^{3-}$ yapısındaki B-O gerilim titreşimi, 1006 cm^{-1} dalga sayısındaki pik tri, tetra ve pentaborat yapılarındaki BO_4 yapısına, 847-960 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki pikler 1006 cm^{-1} dalga sayısındaki tri, tetra ve pentaborat yapılarındaki BO_4 içerisindeki B-O'nun gerilim titreşimi, 650-784 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki pikler B-O-B bükülme titreşimine işaret etmektedir.

Şekil 4.3 (d)'den görüldüğü gibi, $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ katkısı varlığında**,** 1527 cm^{-1} dalga sayısındaki pik B-O gerilim titreşimine, 1232-1383 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki pikler boroksal halkasındaki trigonal BO_3 yapısında yer alan B-O'nun gerilim titreşimine, 850-1100 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki pikler tri, tetra ve pentaborat yapılarındaki BO_4 içerisindeki B-O'nun gerilim titreşimine, 657-790 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki pikler B-O-B bükülme titreşimine, 568 cm^{-1} dalga sayısındaki pik Ba-O spesifik titreşimine işaret etmektedir.

İkinci üretim yöntemi ile yapılan çalışmalarda üretilen β-BaB_2O_4'ın Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 4.4'de verildiği gibidir. X-Ray Kırınım (XRD) grafikleri ise sırasıyla katkısız durum için Şekil 4.5'de, $Mn(NO_3)_2.4H_2O$ katkısı için Şekil 4.6'da, $Al(NO_3)_3.9H_2O$ katkısı için Şekil 4.7'de, $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ katkısı için Şekil 4.8'de verildiği gibidir.



Şekil 4.4. İkinci üretim yöntemi ile üretilen (a) katkısız, (b) Mn^{2+}, (c) Al^{3+}, (d) Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4 kristallerine ait SEM görüntüleri (Reaktifler: $Ba(NO_3)_2.6H_2O$ + $Na_2B_4O_7.10H_2O$; Reaksiyon T: 50°C; Kalsinasyon T: 800°C)

Şekil 4.4 (a)'dan, katkısız ortamda üretilen β-BaB_2O_4 kristallerinin aglomere olmuş kristallerin bir araya gelmesiyle oluştuğu ve partikül boyutunun yüksek olduğu görülmektedir. $Mn(NO_3)_2.4H_2O$ katkısı varlığında üretilen kristallerin (Şekil 4.4 (b)) kompakt yapıda olduğu, kesilmiş kristaller şeklinde bulunduğu, yüzeylerde gözeneklerin yer aldığı, partikül boyutunun da değişkenlik gösterdiği görülmektedir. $Al(NO_3)_3.9H_2O$ katkısı varlığında üretilen (Şekil 4.4 (c)) kristallerin $Mn(NO_3)_2.4H_2O$ katkısı varlığında üretilenlere benzer şekilde kesilmiş kristallerden oluştuğu, aglomere olmadığı 1μm'nin altındaki partiküllerin oranının arttığı görülmektedir. $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ katkısı varlığında üretilen kristallerin (Şekil 4.4 (d)) partikül boyutunun düşük olduğu, kısmen aglomere olduğu ve parçalanmış kristal şekline sahip olduğu görülmektedir. SEM görüntülerinden, ikinci üretim yöntemi ile farklı katkılar varlığında üretilen β-BaB_2O_4'ın $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ katkılı durumda partikül boyutunun önemli oranda azaldığı tespit edilmiştir.

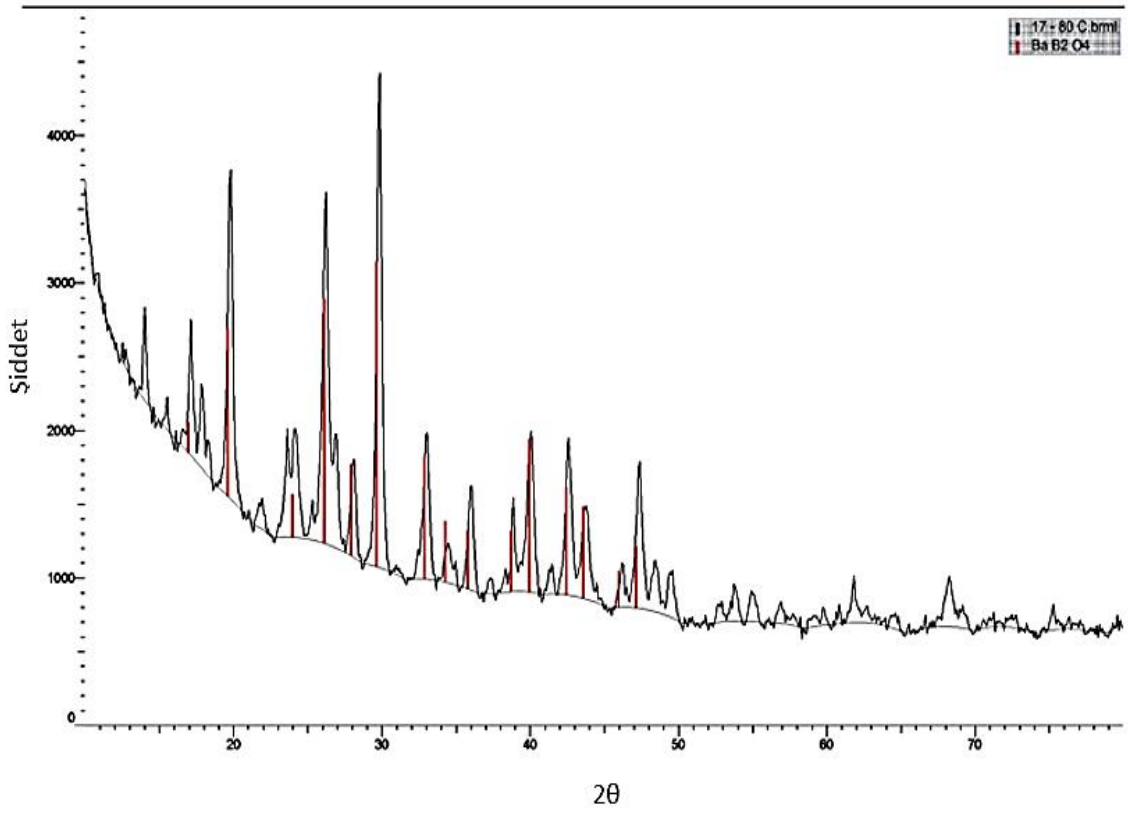
Katkısız ve $Mn(NO_3)_2.4H_2O$, $Al(NO_3)_3.9H_2O$, $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ katkıları varlığında üretilen β-BaB_2O_4'ın XRD analizleri Burker D8 Advance X-Ray Difraktometresinde (40 kV, 40 mV)'de 10-60° aralığında 2θ da ölçülmüştür.

Şekil 4.5'de verilen, ikinci üretim yöntemi ile üretilen, monoklinik yapıdaki β-BaB_2O_4'ın karakteristik kırınım pikleri görülmektedir. Bu pikler β-BaB_2O_4'ın referans pikleri ile (toz kırınım no.38-722) uyum içerisindedir.

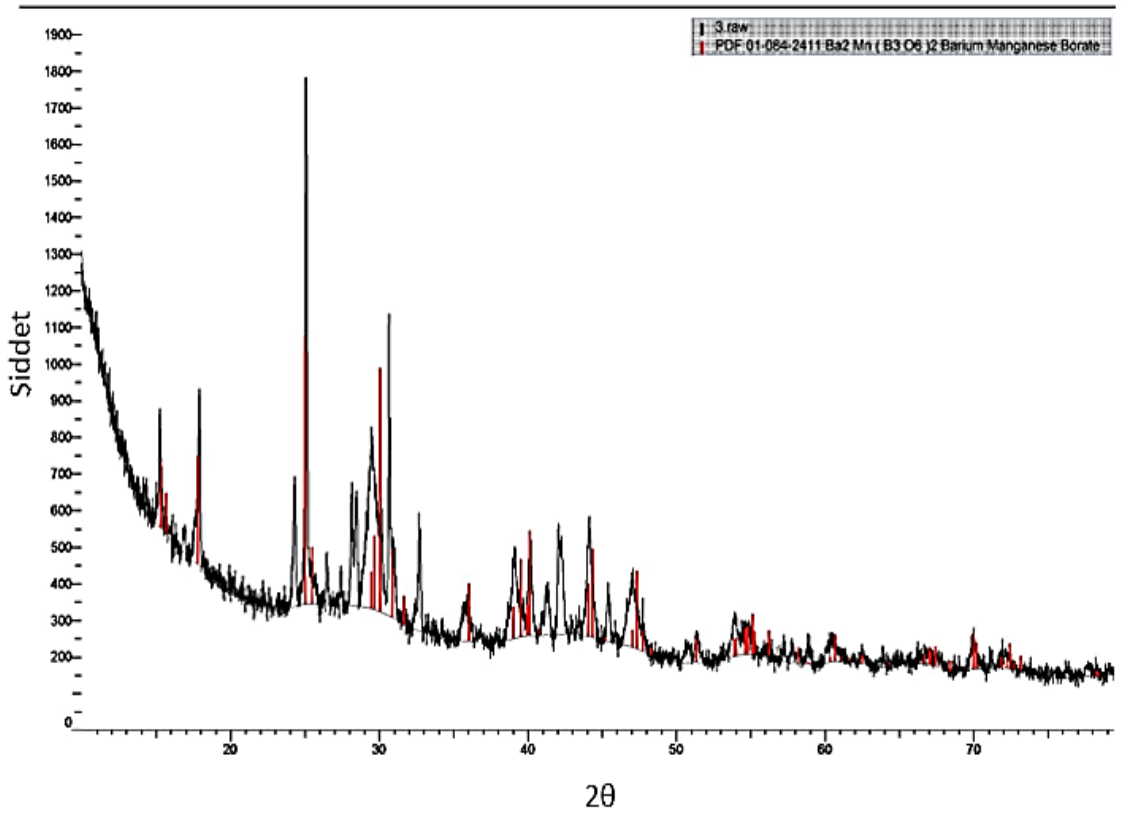
Şekil 4.6'da verilen, ikinci üretim yöntemi ile üretilen, $Mn(NO_3)_2.4H_2O$ katkılı β-BaB_2O_4'ın XRD grafiğinden üretim sonucu ele geçen katının $Ba_2Mn(B_3O_6)_2$ (baryum mangan borat) yapısına uyduğu görülmektedir.

Şekil 4.7'de verilen, ikinci üretim yöntemi ile üretilen, $Al(NO_3)_3.9H_2O$ katkılı β-BaB_2O_4'ın XRD grafiğinden üretim sonucu ele geçen katının $BaAl_2B_4O_{10}$ (baryum alüminyum borat) yapısıyla uyumlu olduğu, ancak reaksiyon sonucu β-BaB_2O_4'ında oluştuğu görülmektedir.

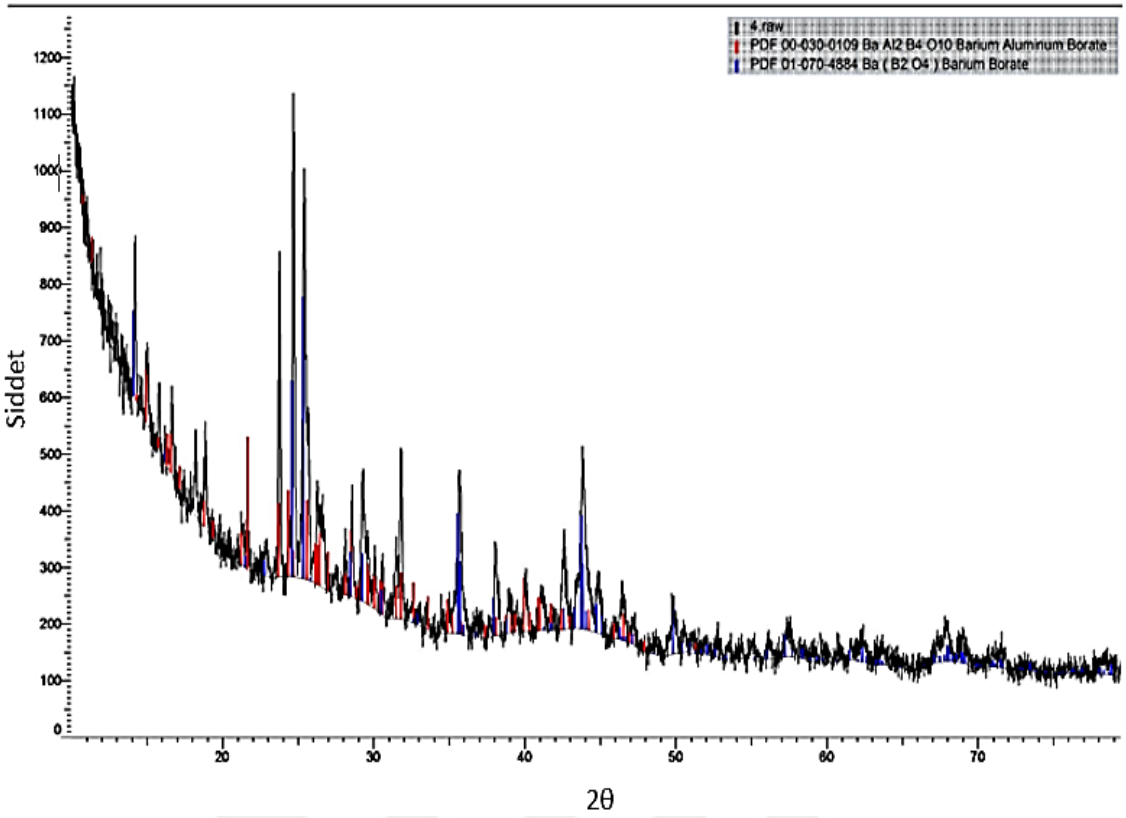
Şekil 4.8'de verilen, ikinci üretim yöntemi ile üretilen, $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ katkılı β-BaB_2O_4'ın XRD grafiğinden üretim sonucu ele geçen katının $Ba_2Zn(B_3O_6)_2$ (baryum çinko borat) yapısıyla tamamen uyumlu olduğu görülmektedir. Aynı zamanda piklerin dar ve keskin oluşu elde edilen Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4'ın nano yapıda olduğuna da işaret etmektedir (Zou ve ark., 2005).



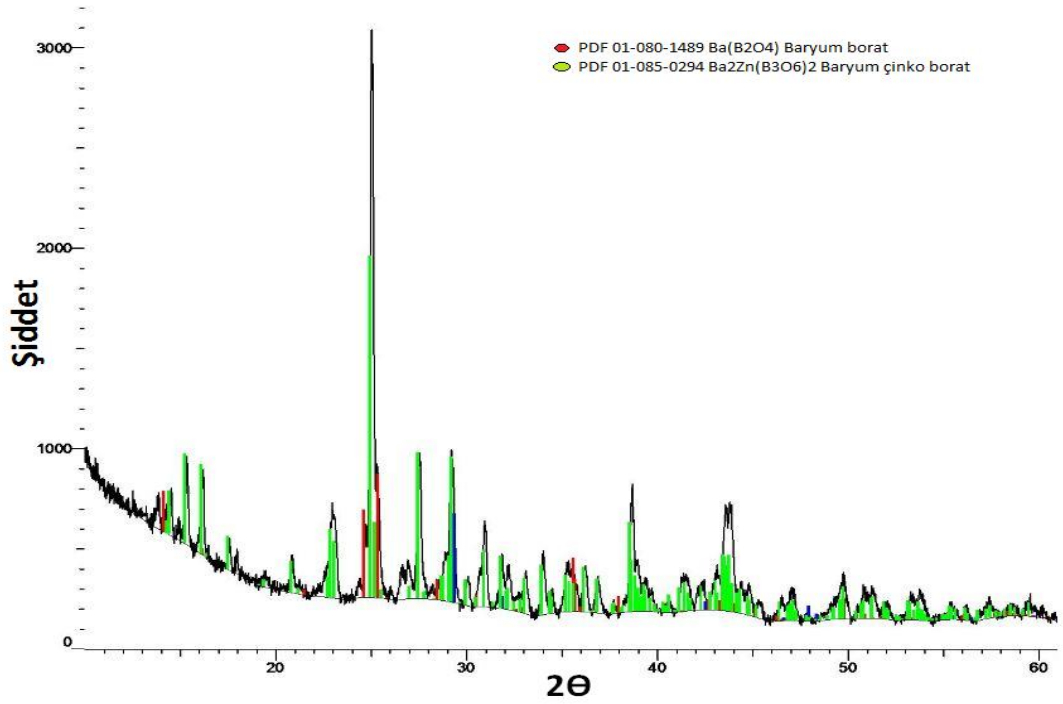
Şekil 4.5. İkinci üretim yöntemi ile üretilen katkısız β-BaB_2O_4'ın XRD grafiği (Reaktifler: $Ba(NO_3)_2.6H_2O$ + $Na_2B_4O_7.10H_2O$; Reaksiyon T: 50°C; Kalsinasyon T: 800°C)



Şekil 4.6. İkinci üretim yöntemi ile üretilen Mn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4'ın XRD grafiği (Reaktifler: $Ba(NO_3)_2.6H_2O$ + $Na_2B_4O_7.10H_2O$; Reaksiyon T: 50°C; Kalsinasyon T: 800°C)

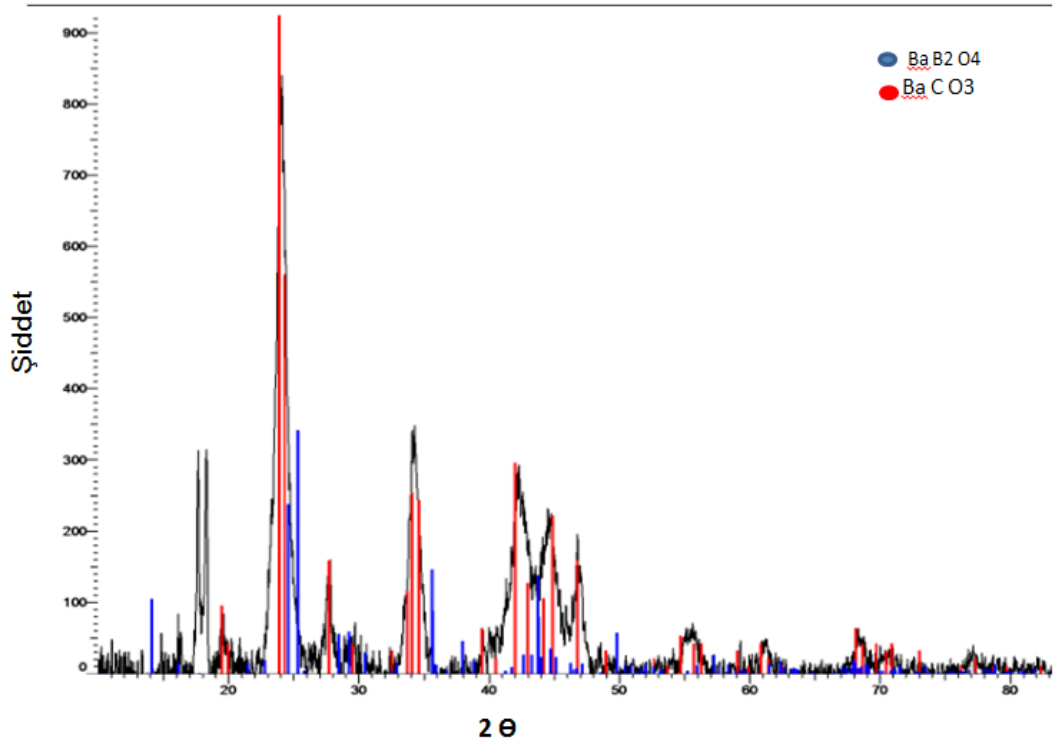


Şekil 4.7. İkinci üretim yöntemi ile üretilen Al^{3+}, katkılı β-BaB_2O_4'ın XRD grafiği (Reaktifler: $Ba(NO_3)_2.6H_2O$ + $Na_2B_4O_7.10H_2O$; Reaksiyon T: 50°C; Kalsinasyon T: 800°C)



Şekil 4.8. İkinci üretim yöntemi ile üretilen Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4'ın XRD grafiği (Reaktifler: $Ba(NO_3)_2.6H_2O$ + $Na_2B_4O_7.10H_2O$; Reaksiyon T: 50°C; Kalsinasyon T:800°C)

$BaCI_2.2H_2O$ ve $NaBO_2.4H_2O$ reaktifleri ile $FeCI_3$ katkısı varlığında gerçekleştirilen üçüncü üretim yönteminde katı madde elde edilmiş olup üretim sırasında herhangi bir sorun ile karşılaşılmamıştır. Bununla birlikte Şekil 4.9'da görüldüğü gibi, yapılan XRD analizi katının β-BaB_2O_4 yapısında olmayıp baryum karbonat yapısında olduğuna işaret etmektedir. Ortaya çıkan bu sonuç literatürde Koçak (2013) tarafından orta sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlarda karşılaşılan problemlerle benzerlik göstermektedir. Bu sebeple çalışmanın sonraki kısımlarına ikinci üretim yönteminde tanımlanan $Ba(NO_3)_2.6H_2O$ ve $Na_2B_4O_7.10H_2O$ reaktiflerinin kullanıldığı reaksiyon dikkate alınarak devam edilmiştir.



Şekil 4.9. Üçüncü yöntem ile üretilen Fe^{3+} katkılı β-BaB_2O_4'ın XRD grafiği (Reaktifler: $BaCI_2.2H_2O$ + $NaBO_2.4H_2O$; Reaksiyon T: 50°C; Kalsinasyon T: 800°C)

Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da verilen sırasıyla, $Mn(NO_3)_2.4H_2O$, $Al(NO_3)_3.9H_2O$ ve $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ katkılı β-BaB_2O_4 kristali üretimine ait XRD grafikleri, söz konusu katkıların kristal yapıya katıldığına ve β-BaB_2O_4:Mn, β-BaB_2O_4:Al ve β-BaB_2O_4:Zn yapısına sahip kristallerin elde edildiğine işaret etmektedir.

XRD analizi; kristal atomlarının geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe hakkında bilgiler vermekte olup, kristal bileşiklerin nitel olarak tanımlanmasında kullanılmaktadır. Kırınım yüzeysel bir olay olmayıp, gelen X-ışınları kristal yüzeyin altındaki atom düzlemine ulaşmaktadır. Bununla birlikte, söz konusu katkıların kristal

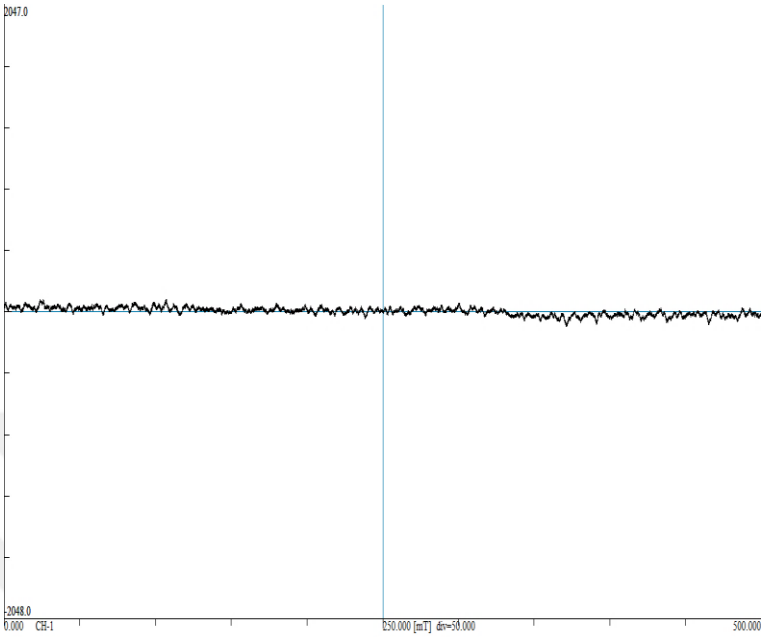
yapıya yerleşip yerleşmediğinin belirlenmesi için farklı spektroskopik yöntemler ile teyit edilmesi gerekmektedir. Elektromanyetik dalga ile etkileşen maddenin, üzerine düşen farklı dalga boylarına sahip radyasyonun yalnızca belirli bir kısmını soğurması özelliğinden yararlanarak içyapısı hakkında bilgi veren en önemli tekniklerin başında Elektron Spin Rezonans (ESR) Tekniği gelmektedir. ESR tekniği kimya alanında; iletkenlik, yarı iletkenlik, reaksiyon kinetiği, elektron transferi, paramanyetik metal iyonları ve komplekslerinin analizinde kullanılmaktadır.

Atomik, iyonik ve moleküler yapıdaki eşleşmemiş elektronların tespitine dayanan ESR tekniği, elektromanyetik dalga ile eşleşmemiş elektronun manyetik momenti arasındaki etkileşimi incelemektedir. Dolayısıyla, ESR tekniğinde paramanyetik sistemler incelenmektedir. Eşleşmemiş elektronlar serbest halde dağınık bir yönlenmeye sahipken, bir manyetik alan uygulandığı zaman bu elektronlar alana paralel ya da anti paralel bir dağılım göstermektedirler. Bu iki durum arasında ortaya çıkan enerji farkı kadar bir enerji sisteme uygulandığında, spin durumları arasında bir geçiş meydana gelmektedir. Bu geçiş, ESR spektroskopisi ile belirlenmektedir (Korpayev, 2016; Aydın, 2015; Okumuş, 2015).

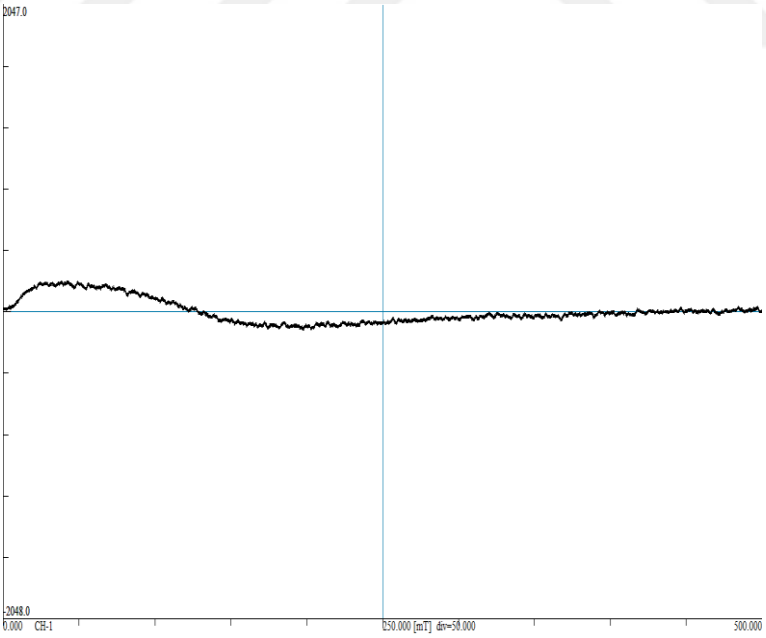
Bir ESR sinyalinin yeri Gauss (veya Tesla) olarak ölçülmekte olup, spektroskopik yarılma çarpanı (g) olarak adlandırılan bir değer ile ifade edilmektedir. g değeri rezonansın olduğu manyetik alan ile frekans arasındaki orantı sabiti şeklinde tanımlanmaktadır. Bir molekülde bağlı bir eşleşmemiş elektron ile serbest elektronun g değeri (2.0023) birbirinden farklıdır. Eşleşmemiş elektronun yörüngesel açısal momentumundan kaynaklanan manyetik etkileşmeler, g değerinin serbest elektronun g değerinden farklı olmasına sebep olmaktadır. Bu durum, NMR analizlerine benzer şekilde, kimyasal kayma olarak değerlendirilmektedir. Bilinmeyen bir maddenin g değeri genellikle bir standart karşılaştırma maddesi yardımıyla bulunur (Korpayev, 2016; Aydın, 2015; Okumuş, 2015).

XRD analizleri sonuçlarına göre elde edildiği düşünülen β-BaB_2O_4:Mn, β-BaB_2O_4:Al ve β-BaB_2O_4:Zn yapılarına sahip kristallerin teyit edilmesi için S.Ü. İLTEK Araştırma Laboratuvarlarındaki ESR cihazı (Jeol Jes-FA300) yardımıyla geniş bant aralığında ve oda şartlarında (22 ± 2^{o}C ve ortalama nem değeri % 30±2) ESR analizi gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga frekansı 9.2 GHz, modülasyon frekansı 100 kHz, modülasyon genişliği 1.6 mT, mikrodalga gücü 1 mW, ve süpürme zamanı 30s değerlerindedir.

Elde edilen ESR analiz sonuçları sırasıyla katkısız β-BaB_2O_4 için Şekil 4.10, β-BaB_2O_4:Mn için Şekil 4.11, β-BaB_2O_4:Al için Şekil 4.12 ve β-BaB_2O_4:Zn için Şekil 4.13'de verildiği gibidir.



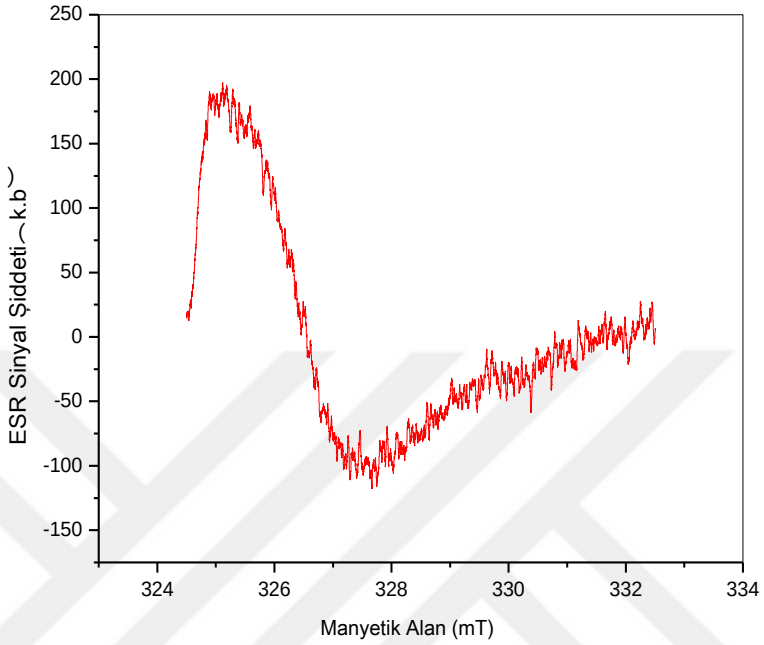
Şekil 4.10. İkinci üretim yöntemi ile üretilen katkısız β-BaB_2O_4'ın ESR grafiği



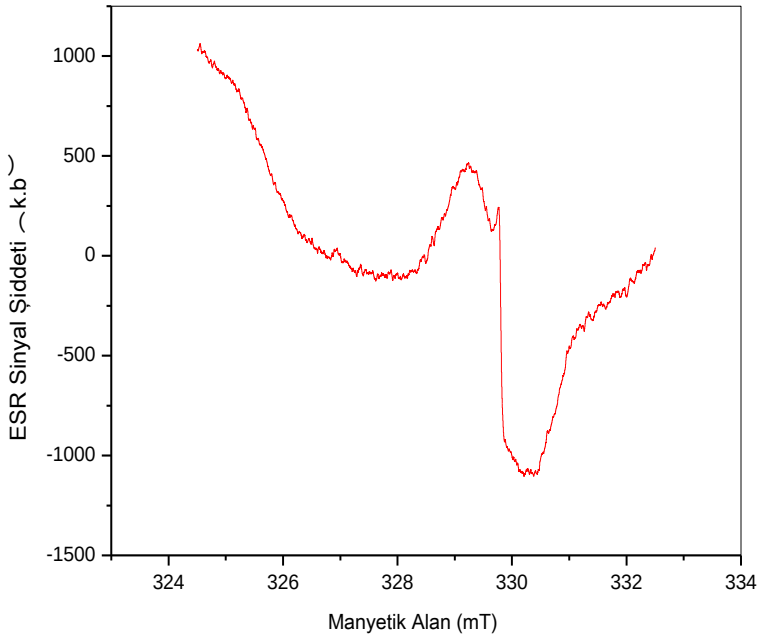
Şekil 4.11. İkinci üretim yöntemi ile üretilen Mn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4'ın ESR grafiği

Şekil 4.10'dan görüldüğü gibi, katkısız ortamda üretilen β-BaB_2O_4 için ESR spektrumunda herhangi bir pik bulunmamaktadır.

Şekil 4.11'de verilen $Mn(NO_3)_2.4H_2O$ katkılı β-BaB_2O_4'ın ESR spektrumunda da belirgin pik görülmemektedir. Bu sonuç, XRD analizinde yapının β-BaB_2O_4:Mn şeklinde olabileceğine işaret eden sonuç ile uyumlu olmadığından, Mn^{2+} katkısının β-BaB_2O_4 yapısına katılmadığına karar verilmiştir.



Şekil 4.12. İkinci üretim yöntemi ile üretilen Al^{3+} katkılı β-BaB_2O_4'ın ESR grafiği



Şekil 4.13. İkinci üretim yöntemi ile üretilen Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4'ın ESR grafiği

Şekil 4.12'de $Al(NO_3)_3.9H_2O$ katkılı β-BaB_2O_4 için, 0-500 mT tarama aralığında oda sıcaklığında elde edilen ESR spektrumunun, spektroskopik yarılma çarpanı g değeri 1.968781 bölgesinde belirgin şiddetli bir sinyalden oluştuğu gözlenmiştir. Spektroskopik yarılma çarpanı g = 1.968781 olan belirgin şiddetli sinyalin β-BaB_2O_4 içerisindeki Al^{3+} katyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Benzer şekilde, Şekil 4.13'de $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ katkılı β-BaB_2O_4 için, 0-500 mT tarama aralığında oda sıcaklığında elde edilen ESR spektrumunun, spektroskopik yarılma çarpanı g değeri 1.989875 bölgesinde belirgin şiddetli bir sinyalden oluştuğu gözlenmiştir. Spektroskopik yarılma çarpanı g = 1.989875 olan belirgin şiddetli sinyalin β-BaB_2O_4 içerisindeki Zn^{2+} katyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Serbest radikal yoğunluğunun ölçüsü olan ESR spektrumunda soğurma eğrisinin altında kalan alanın $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ katkısı varlığında daha belirgin olduğu da görülmektedir.

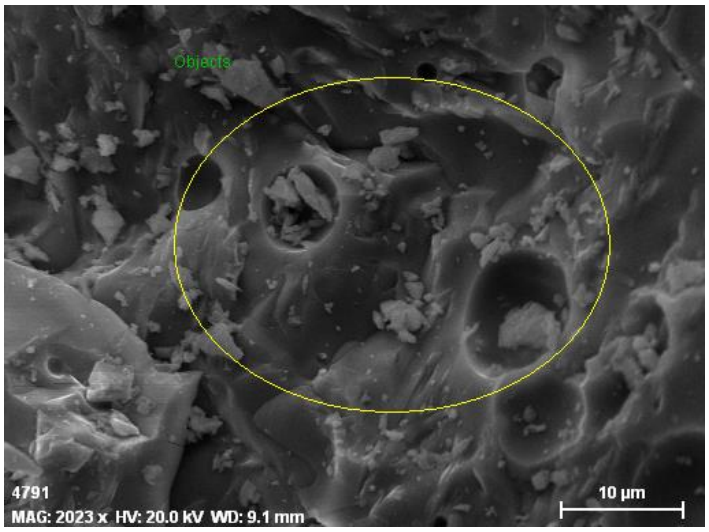
Katkısız ortamda üretilen β-BaB_2O_4'ın 0-500 mT tarama aralığında herhangi bir sinyal vermediği kaydedilmiştir. 0-500 mT tarama aralığında oda sıcaklığında elde edilen ESR spektrumlarının literatürde verilen spektrumlara kıyasla bir miktar düşük şiddette olduğu görülmüştür.

Bilindiği gibi, ESR pikleri genellikle 3000 – 4000 Gauss arasında görülmektedir. ESR spektrumunda görülen pikin şiddetini etkileyen faktörler arasında ölçüm alınan numunenin miktarı ve molekül içerisindeki etkileşimler yer almaktadır. $Al(NO_3)_3.9H_2O$ katkılı β-BaB_2O_4 ve $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ katkılı β-BaB_2O_4 için pik şiddetlerindeki görece düşüklüğün bu sebeplerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

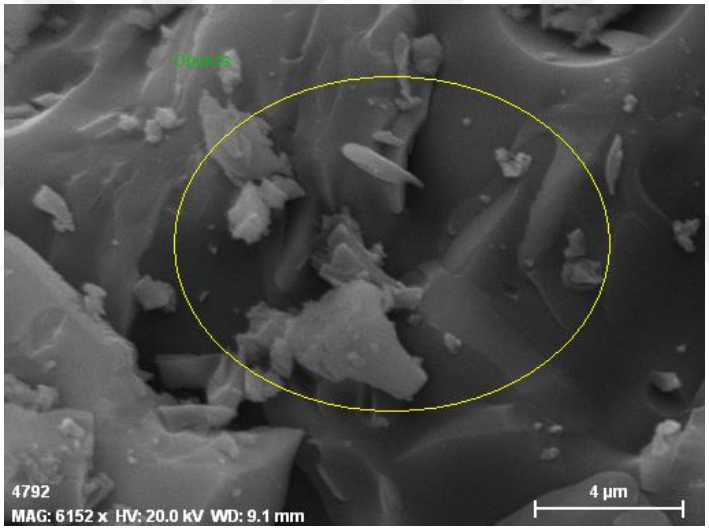
Ayrıca Al^{3+} ve Zn^{2+} katyonları için hesaplanan g-değerleri, 2.0023'ün altındadır. Molekül içi etkileşmelerden dolayı g değerinin 2.0023'ün altında çıktığı benzer çalışmalar literatürde yer almaktadır (Sekhar ve Rao, 2012).

ESR analizi sonrası elde edilen sonuçlar, XRD analizinden elde edilen sonuçlar ile birlikte değerlendirildiğinde $Al(NO_3)_3.9H_2O$ ve $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ katkıları varlığında üretilen katıların sırasıyla β-BaB_2O_4:Al ve β-BaB_2O_4:Zn şeklinde olduğuna karar verilmiştir.

SEM-EDX analizleri ile maddenin içeriği ve bulunuyorsa alt bileşenleri hakkında kalitatif ve yarı kantitatif bilgi elde edilebilmektedir. Çalışmanın bu basamağında ikinci üretim yöntemi ile üretimi gerçekleştirilen β-BaB_2O_4:Al ve β-BaB_2O_4:Zn kristallerinin SEM-EDX analizleri yapılmıştır. Şekil 4.14'de, β-BaB_2O_4:Al kristallerinin ve Şekil 4.15'de ise β-BaB_2O_4:Zn kristallerinin SEM-EDX analizleri verilmektedir.



Element	kütlece.%
Oksijen	61.92
Baryum	31.22
Alüminyum	2.60
Bor	16.96
Toplam:	100.00



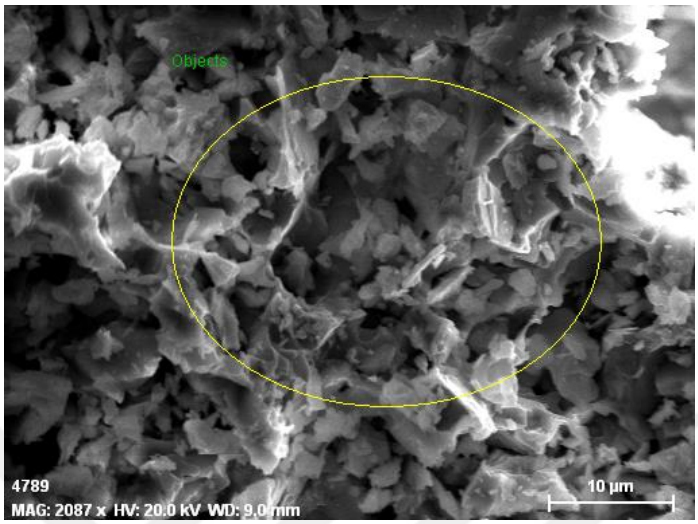
Element	kütlece.%
Oksijen	48.02
Baryum	34.61
Alüminyum	1.41
Bor	15.96
Toplam:	100.00

Şekil 4.14. Al^{3+}, β-BaB_2O_4'ın SEM-EDX görüntüleri

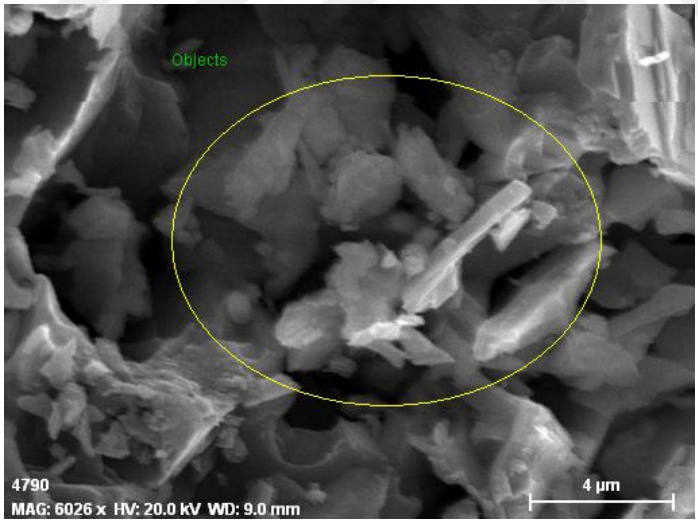
Şekil 4.14'den görüldüğü gibi yapıda %1.4-3.0 aralığında değişen miktarda Al^{3+} varlığı söz konusudur. Şekil 4.4 (c)'den de görülebileceği gibi üretilen β-BaB_2O_4:Al kristallerinin boyutları değişkenlik göstermekle birlikte nano boyuttan daha büyük görülmektedir.

Şekil 4.15'de verilen β-BaB_2O_4:Zn kristallerinin SEM-EDX analiz sonucu yapıda %8.4-9.2 aralığında değişen miktarda Zn^{2+} varlığını göstermektedir. Bu sonuç

ESR analizi ile uyum halindedir ve yapıya daha fazla Zn^{2+} katıldığına işaret etmektedir. Ayrıca Şekil 4.4 (d)'den de görülebileceği gibi üretilen β-BaB_2O_4:Zn kristallerinin boyutlarının nano boyut civarında olduğu da görülmektedir.



Element	kütlece.%
Oksijen	30.88
Baryum	46.73
Çinko	9.22
Bor	13.18
Toplam:	100.00

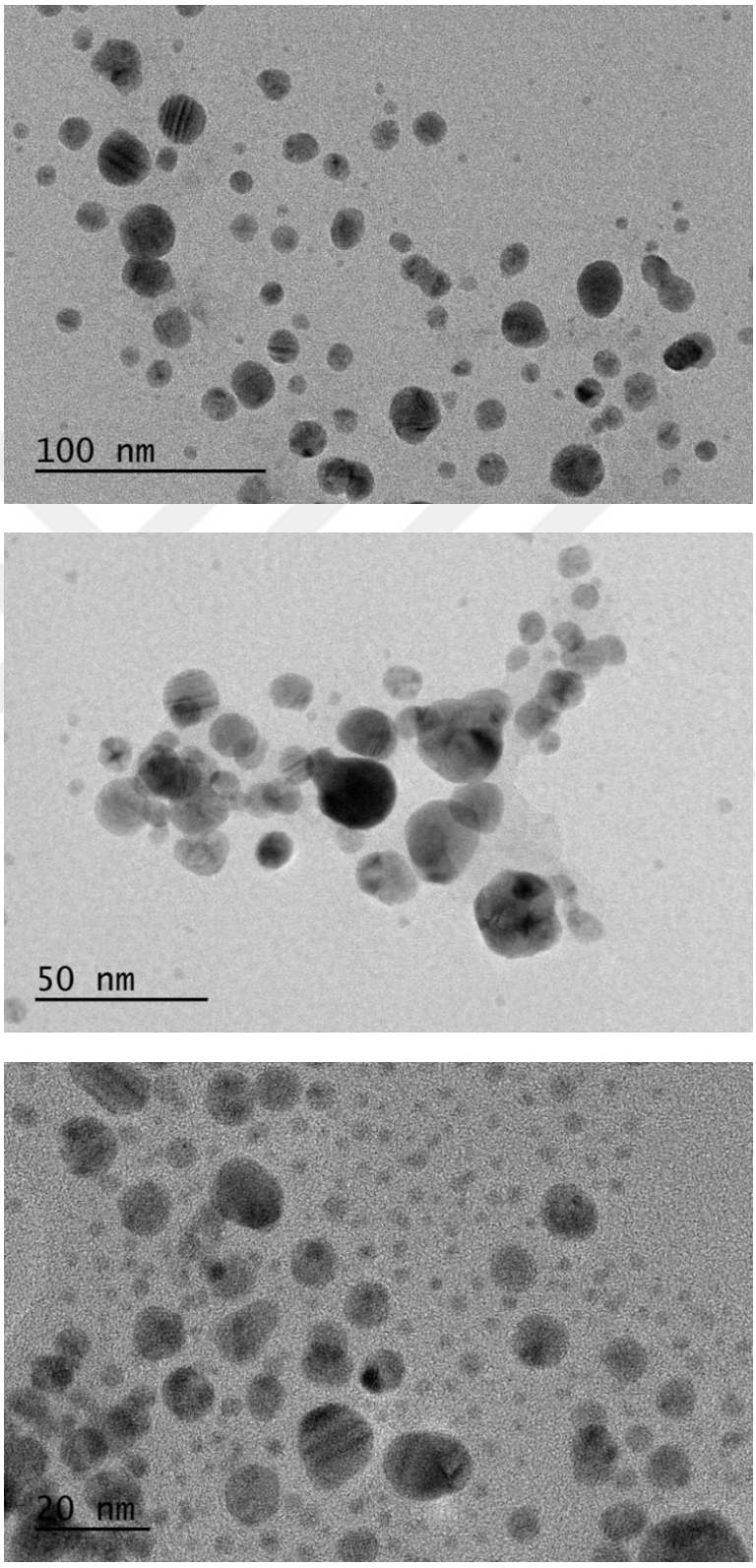


Element	kütlece.%
Oksijen	36.43
Baryum	41.28
Çinko	8.44
Bor	13.84
Toplam:	100.00

Şekil 4.15. Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4'ın SEM - EDX görüntüleri

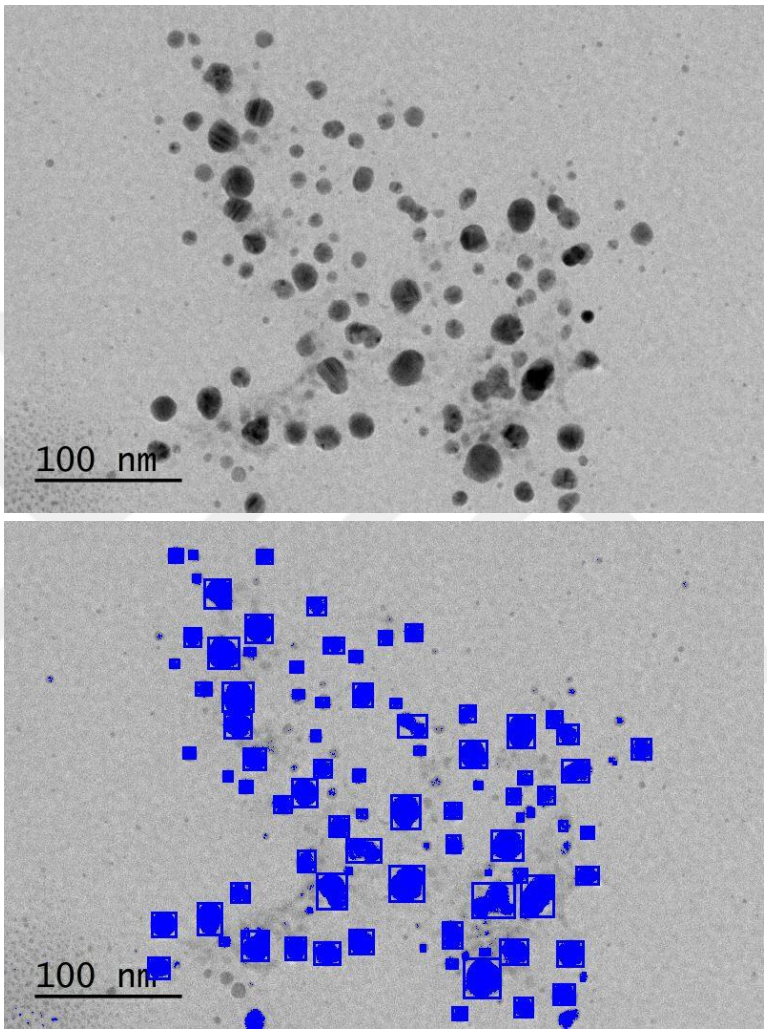
SEM-EDX analizleri sonucu yapıya daha fazla Zn^{2+} katıldığının tespit edilmesi ve partikül boyutunun bu çalışmada hedeflenen nano boyutta katkılı β-BaB_2O_4

eldesi ile uyumlu olması sebebiyle, bu durumun net bir şekilde belirlenmesi için TEM analizleri yapılmıştır. β-BaB_2O_4:Zn kristallerinin TEM görüntüsü Şekil 4.16'da verildiği gibidir.



Şekil 4.16. Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4'ın TEM görüntüleri

Şekil 4.16'dan, Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4 kristallerinin nano boyutta olduğu ve partikül boyutunun 20 nm'nin de altında olduğu görülmektedir. Şekil 4.16'da verilen TEM görüntüsü, Argenit Digital Mikroyapı Görüntü ve Analiz Sistemi (Kameram 5) yardımıyla analiz edilerek partiküllerin istatistiksel analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.17 ve Çizelge 4.1' de verildiği gibidir.



Şekil 4.17. Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4'ın mikro yapı görüntü analizi

Çizelge 4.1. Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4'ın mikro yapı görüntünün istatistik analizi mikro yapı görüntünün istatistik analizi

İstatistikler	Alan (nm^2)	Çap Maks.(nm)	Çap Min.(nm)	Çap Ort.(nm)	Ovalite
Min	3.6981	1.8131	1.282	1.636	0.6975
Max	483.626	31.008	23.5872	25.356	1.5975
Ortalama	127.793	12.4707	9.5338	11.0375	1.1384
Std. Sapma	119.067	6.9881	5.5526	6.2148	0.1637
Toplam	12012.6	1172.24	896.18	1037.52	107.007
Ölçüm Sayısı	94	94	94	94	94

Çizelge 4.1'den görüldüğü gibi, 94 adet β-BaB_2O_4:Zn nanopartikülü için gerçekleştirilen istatistiksel analiz sonuçlarına göre, partikül çapı, minimum 9.53 nm ile maksimum 12.47 nm aralığında değişmekte olup, ortalama olarak 11.03 nm değerine sahiptir. Ayrıca maksimum çapın minimum çapa oranını ifade eden ovalite değerinin yaklaşık olarak bir (1.0) değerine yakın olması partiküllerin küresel yapıya yakın olduğuna da işaret etmektedir.

TEM görüntüsü ve partikül boyut analizinden elde edilen bu sonuç XRD analizi ile uyum içerisindedir ve bu tez kapsamında hedeflenen nano boyutlu, katkılı β-BaB_2O_4 üretilmesi beklentimizi tamamen karşılamaktadır.

Çalışmanın bu basamağında kristalin ve kristalin olmayan materyallerin optik geçişleri ve elektronik bant yapılarının araştırılması için en uygun veri olan ultraviyole bölgedeki absorpsiyon davranışı incelenmiştir. Kristalin ve kristalin olmayan materyallerin temel absorpsiyon kıyısında oluşabilecek iki çeşit optik geçiş söz konusudur. Bu geçişler doğrudan ve dolaylı geçişler olarak tanımlanmaktadır. Davis ve Mott (1970) tarafından, doğrudan ve dolaylı geçişler için foton enerjisinin bir fonksiyonu olarak emilim katsayısı α (ν)'yı veren Eşitlik 4.1 ve Eşitlik 4.2 kullanılmıştır.

$$\alpha h\nu = A_1\left(h\nu - E_g^1\right)^n \qquad (4.1)$$

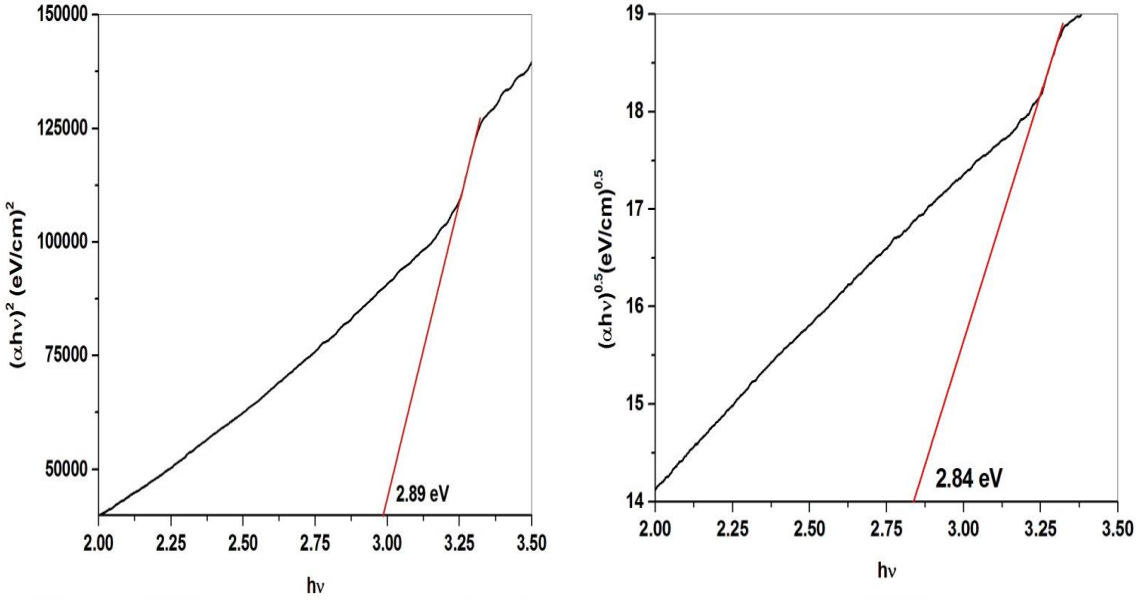
Eşitlik 4.1'de verilen E_g^1 değeri doğrudan optik bant aralığını ve A_1 optik geçişler için bir sabiti temsil etmektedir. İzin verilen geçişler için n=1/2'dir.

Dolaylı geçişler için;

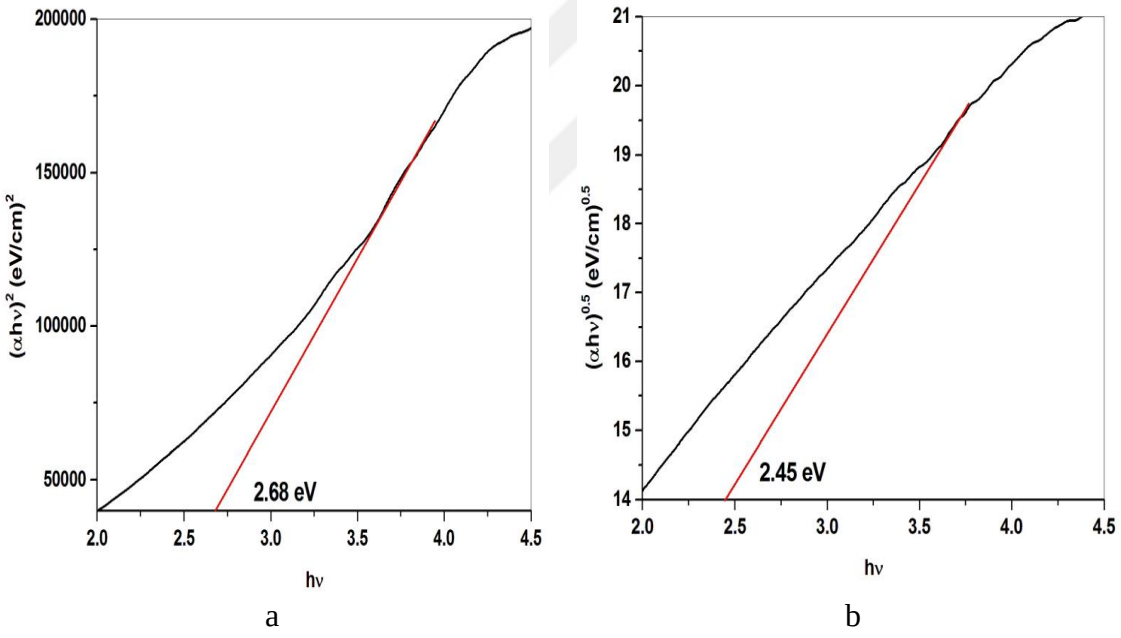
$$\alpha h\nu = A_2\left(h\nu - E_g^2\right)^n \qquad (4.2)$$

Eşitlik 4.2'de n, izin verilen geçişler için E_g^2 dolaylı bant aralığıdır.

Eşitlik 4.1 ve Eşitlik 4.2 yardımıyla dolaylı ve doğrudan geçişler için sırasıyla $(\alpha h\nu)^{1/2}$ ve $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin, foton enerjisi hν'nün fonksiyonu olarak grafiğe geçirilmesi ile optik enerji bant aralıkları (E_g) hesaplanmaktadır. E_g'in ilgili değerleri, dolaylı geçişler için $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ ve doğrudan geçişler için $(\alpha h\nu)^2 = 0$ eşitlikleri ile elde edilmektedir. Katkısız ve Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4'ın optik bant aralığı enerjisinin incelenmesi için, UV bölgedeki optik absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Şekil 4.18 katkısız β-BaB_2O_4'ın optik enerji bant aralığı değişimini ve Şekil 4.19 ise, Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4'ın optik enerji bant aralığı değişimini göstermektedir.



Şekil 4. 18. Katkısız β-BaB_2O_4'ın optik enerji bant aralığı (a)doğrudan, (b) dolaylı



Şekil 4. 19. Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4'ın optik enerji bant aralığı (a) doğrudan, (b) dolaylı

Katkısız ve Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4 için elde edilen doğrudan ve dolaylı optik enerji bant aralıkları Çizelge 4.2'de verildiği gibidir.

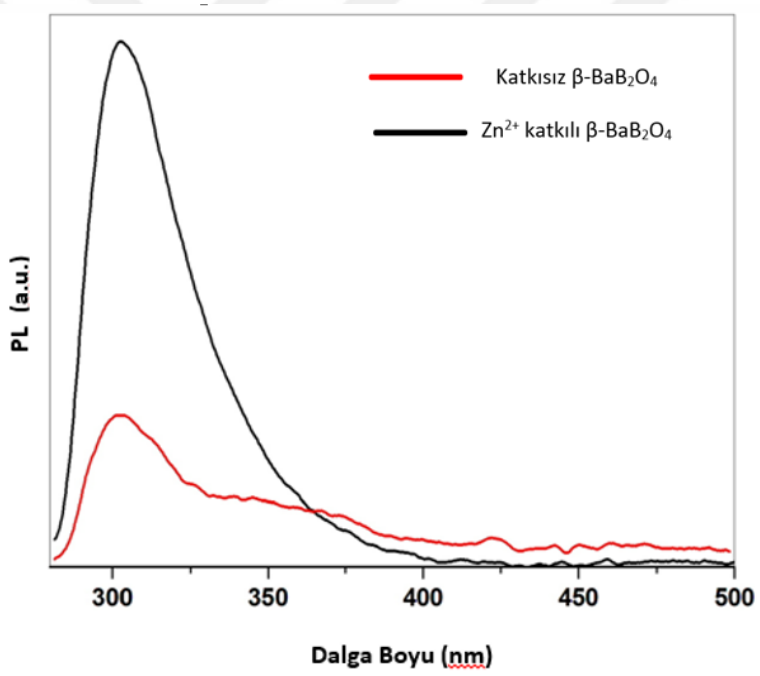
Çizelge 4.2'den görüldüğü gibi, katkısız β-BaB_2O_4 ve Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4 geniş bant aralığına sahiptir. Bu sonuç katkısız ve Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4'ın kuvvetli yapısal kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir. Bu sonuç aynı zamanda geniş bant aralığına sahip olan bu maddelerin yarı iletken malzeme olarak opto-elektronik

cihazlarda, lazerlerde ve fotokatalitik uygulamalarda kullanılabilecek yapıda olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.2. Katkısız ve Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4 için elde edilen doğrudan ve dolaylı optik enerji bant aralıkları

Madde	Doğrudan band aralığı (eV)	Dolaylı band aralığı (eV)
β-BaB_2O_4	2.89	2.84
Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4	2.68	2.45

Materyallerin safsızlıkları ve kusur halleri fotolüminesans spektroskopisi yardımıyla belirlenmektedir. Şekil 4.20'de, 50°C sıcaklığında eş-çökelme yöntemiyle hazırlanan katkısız ve Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4'ın 264 nm uyarım dalga boylarında oda sıcaklığı PL spektrumu verilmektedir.

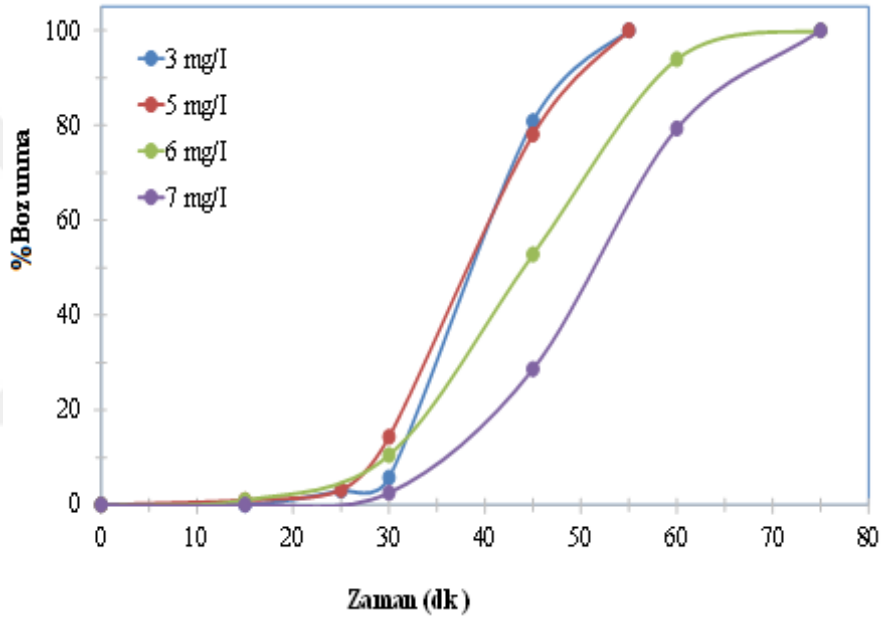


Şekil 4.20. Katkısız ve Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4'ın fotolüminesans spektrumları

303 nm'de kuvvetli bir fotolüminesans emisyon piki gözlenmiştir. Bu pik kristal kusurlarında lokalize olan kendinden tutulan eksitonun ışınsal yok oluşuyla ilişkilidir. Ayrıca katkısız β-BaB_2O_4'ın fotolüminenans spektrumundan elde edilen yüksek pik yoğunluğu β-BaB_2O_4'ın iyi kristal yapısını göstermektedir. Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4 örneği için 302.1 nm'de fotolüminesans emisyon piki elde edilmiştir. Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4 için, Zn^{2+} içeriğinden ötürü fazladan bir fotolüminesans piki

gözlemlenmemiştir. β-BaB_2O_4'ın fotolüminesans spektrumundaki Zn^{2+} katkısının dikkat çeken ana etkisi, fotolüminesans pikinin biraz daha kısa dalga boyuna kayması ile görülmektedir. Bu durumun muhtemel sebebinin Zn^{2+} iyonlarının β-BaB_2O_4 yapısına katılması olduğu düşünülmektedir.

Çalışmanın son basamağında, sentezlenen Zn^{2+} iyonu katkılı β-BaB_2O_4'ın fotokatalitik aktivitesi araştırılmıştır. Bu amaçla, 4 ml çözelti hacmi ve 0.4 mg/ml Zn^{2+} iyonu katkılı β-BaB_2O_4 kristali kullanılarak farklı derişimlerdeki (3-7 mg/l) metilen mavisi çözeltilerinden metilen mavisinin bozundurulması incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.21'de verildiği gibidir.



Şekil 4.21. Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4'ın UV ışık altında fotokatalitik bozunması

Şekil 4.21'den görüldüğü gibi, Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4 üzerinde karanlık ortamda bekletildiği ilk 10 dakikalık periyotta herhangi bir metilen mavisi adsorpsiyonu söz konusu değildir. UV ışık altında gerçekleştirilen metilen mavisi bozundurulma işlemi için 45-50 dakikalık bir işlem periyodu sonunda metilen mavisinin %100 bozundurulduğu görülmektedir. Metilen mavisinin %100'ünün bozundurulma süresi artan metilen mavisi derişimi ile birlikte 75-80 dakikaya kadar çıkmaktadır. Bununla birlikte, söz konusu bu süreler literatürde (Sarıbel, 2017; Örün, 2018) farklı maddeler için verilmiş olan sürelere kıyasla daha kısa kalmaktadır.

Şekil 4.21'den elde edilen bir diğer sonuç ise; metilen mavisi başlangıç derişiminin artması ile birlikte bozunma yüzdesinin azalmasıdır. Bu durumun muhtemel sebeplerinin;

- ✓ Boya moleküllerinin çözeltide bir filtre ortamı gibi davranması ve β-BaB_2O_4:Zn fotokatalizörünün yüzeyine fotokataliz işleminin başlaması için ulaşması gereken UV ışığının düşük miktarda geçmesine sebep olması,
- ✓ Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4'ın yüzeyinde gerçekleşen bozunma/parçalanma reaksiyonu sonucu oluşan hidroksil (OH^-) iyonunun metilen mavisi boyar maddesinin fotokatalizör yüzeyine ulaşmasını engellemesi olduğu düşünülmektedir (Haspulat ve ark., 2017).

Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4'ın, fotokatalitik aktivite gösterdiği bilinen diğer bileşiklere olan üstünlükleri başlıklar halinde aşağıdaki şekilde sıralanabilir;

- ✓ İnorganik bir bileşik olması,
- ✓ Sudaki çözünürlüğünün oldukça düşük olması (21°C'de sudaki çözünürlüğü %0.3),
- ✓ Yüzey üzerinde metilen mavisi adsorpsiyonunun %2'nin altında düşük bir değerde olması
- ✓ İşlem süresinin literatürde bu amaçla üretilen pek çok malzemeye kıyasla daha kısa olması,
- ✓ Nano boyutta olduğundan dolayı görece olarak daha yüksek yüzey alanına sahip olması
- ✓ Kolay elde edilebilir olması,
- ✓ Ucuz ham maddelerden elde edilmesi,
- ✓ Endüstriyel anlamda doğrudan kullanım açısından diğer bileşiklere kıyasla avantajlı olması
- ✓ İşlem sırasında gerekli olabilecek sıcak veya soğuk su ile yıkama işlemlerinin rahatlıkla yapılabilir olması,
- ✓ Kalsinasyon işlemi gerçekleştirildiği için daha stabil bir yapıya sahip olması.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışması kapsamında, eş-çökelme yöntemi ile nano boyutta katkılı β-BaB_2O_4 üretimi incelenmiştir. Bu amaçla, iki farklı üretim yöntemi için, farklı katkı maddeleri ($Mn(NO_3)_2.4H_2O$, $Al(NO_3)_3.9H_2O$, $Zn(NO_3)_2.6H_2O$, $FeCI_3$, $AlCI_3.6H_2O$, $MnCI_2.4H_2O$) dikkate alınarak üretim gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünün karakteristik özellikleri FTIR, SEM-EDX, XRD, ESR, UV-Vis, PL, TEM, Partikül Boyut Analiz Cihazı ve Görüntü Analiz Programı kullanılarak incelenmiştir.

Çalışmanın ilk basamağında, Koçak (2013) tarafından yapılan çalışmada verilen β-BaB_2O_4 üretim yöntemi modifiye edilmiş ve nanopartikül üretiminde çok tercih edilen ferrosen maddesi varlığında deneyler gerçekleştirilmiştir. FTIR analizleri ile katkısız ve ferrosen katkılı durumda üretilen β-BaB_2O_4'a ait fonksiyonel grupların benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir. Kalsinasyon işlemi sonrası partikül boyutu önemli oranda düşmesine rağmen, partikül boyut analizi sonucu nano boyutlu partikül üretiminin gerçekleşmediği belirlenmiştir.

İkinci sentez yöntemi ile yapılan çalışmalarda; $Mn(NO_3)_2.4H_2O$, $Al(NO_3)_3.9H_2O$ ve $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ katkıları varlığında üretim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. FTIR analizleri ile farklı katkı maddeleri varlığında üretilen β-BaB_2O_4'ın, katkısız ortamda üretilen β-BaB_2O_4'a ait fonksiyonel gruplarla benzerlik gösterdiği ve ele geçen katıdaki fonksiyonel gruplarda kaymalar olduğu tespit edilmiştir.

SEM görüntülerinden katkısız β-BaB_2O_4'ın partikül boyutunun yüksek olduğu, Mn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4 ile Al^{3+} katkılı β-BaB_2O_4'ınpartikül boyutlarının benzerlik gösterdiği ve 1μm'in altına düştüğü, Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4'ın partikül boyutunun ise önemli oranda azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca SEM-EDX analizleri ile Zn^{2+} ve Al^{3+} iyonlarının nitel analizleri yapılmış olup söz konusu katkıların varlığı gösterilmiştir.

XRD analizlerinin çalışılan tüm katkıların yapıya katıldığına işaret etmesi sebebiyle, β-BaB_2O_4:Mn, β-BaB_2O_4:Al ve β-BaB_2O_4:Zn yapılarına sahip kristallerin teyit edilmesi amacıyla ESR analizleri gerçekleştirilmiştir.

ESR analizi ile Mn^{2+} iyonunun yapıya girmediği, Zn^{2+} ve Al^{3+} iyonlarının ise β-BaB_2O_4 yapısına katıldığı tespit edilmiştir.

Partikül boyut analizi için Zn^{2+} katkılı numune için TEM analizi yapılmış, partikül boyutunun 20 nm'nin altında ve ortalama 11 nm değerinde olduğu tespit edilmiştir. Bu tez çalışmasında hedeflenen nano boyutlu partikül üretimi farklı katkılarla

yapılan denemeler sonucu, en uygun katkının $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ bileşiği olduğu belirlenmiştir.

UV-Vis analizi sonucunda Eg değeri hesaplanmış ve elde edilen β-BaB_2O_4:Zn nanopartikülünün yarı iletken bir malzeme olduğu tespit edilmiştir.

Zn^{2+} katkılı β-BaB_2O_4 nanopartikülünün safsızlık içeriği ve kusur halleri PL (fotolüminesans spektroskopisi) analizleri ile incelenmiş olup, Zn^{2+} iyonlarının β-BaB_2O_4 yapısına katıldığı belirlenmiştir.

Çalışmanın son basamağında β-BaB_2O_4:Zn nanopartikülün fotokatalitik aktivitesi incelenmiştir. Bu amaçla, sulu çözeltilerden metilen mavisi boyarmaddesinin bozundurulması incelenmiş olup, üretilen β-BaB_2O_4:Zn partikülünün fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

Akşener, A. E., 2013, Farklı yöntemlerle baryum metaborat üretimi ve üretim sürecine etki eden faktörlerin incelenmesi, Doktora Tezi, *YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

Aktürk, C., 2013, ZnO Nano Sistemlerinin Sentezlenmesi ve Manyetik Özelliklerinin Elektron Paramanyetik Rezonans (Epr) Spektroskopisi ile Incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Aydın, H., 2015, Fırınlanmış Sütlaç Örnekleri Yüzeyinde Isıl Yolla Oluşan Paramagnetik Merkezlerin Elektron Spin Rezonans (ESR) Tekniği ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir.

Davis, E. ve Mott, N., 1970, Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors, *Philosophical Magazine*, 22 (179), 0903-0922.

Dibello, P., Manganaro, J. ve Aguinaldo, E., 2004, Barium compounds. Kirk–Othner encyclopedia of chemical technology, 3, John Wiley & Sons, Inc.

Durğun, Z. G., 2010, Çeşitli Kalsiyum Boratların Sentezi, Karakterizasyonu ve Alev Geciktirici Etkinliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Fedorov, P., Kokh, A., Kononova, N. ve Bekker, T., 2008, Investigation of phase equilibria and growth of BBO (β-BaB_2O_4) crystals in $BaO–B_2O_3–Na_2O$ ternary system, *Journal of crystal growth*, 310 (7), 1943-1949.

Gray, H. B., 1965, Electrons and chemical bonding, WA Benjamin, Inc., p.

Haspulat, B., Sarıbel, M. ve Kamış, H., 2017, Surfactant assisted hydrothermal synthesis of SnO nanoparticles with enhanced photocatalytic activity, *Arabian Journal of Chemistry*.

Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H., 1992, Enstrümental Analiz İlkeleri, *Bilim Yayıncılık*, 1, 768-777.

Koç, İ., 2013, Ni/ZnO Nanokompozit Partiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroliz Tekniğiyle Üretimi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Koçak, F. Z., 2013, Baryum metaborat tetrahidrat'ın üretimi ve üretimi artlarının belrlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.

Korpayev, S., 2016, Plazma Tekniği kullanılarak dokumasız pamuk kumaş yüzeylerinin aşı polimeraizasyonu ile modifikasyonu ve As(V) adsorpsiyon çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniveristesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Okumuş, E., 2015, Paramanyetik İyon Katkılı Tek Kristallerin Elektron Paramanyetik Rezonans Yöntemiyle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Örün, H., 2018, MnO Nanopartiküllerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Proseste Uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Konya.

Öztekin, N. S., 2013, Çitosan-graft-poliakrilonitril/bor Nanobiyokompozit Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Reddy, C. V., Krishna, C. R., Rao, T. R., Sathish, D., Rao, P. ve Ravikumar, R., 2012, Synthesis and optical properties of Co^{2+} and Ni^{2+} ions doped β-BaB_2O_4 nanopowders, *Journal of Luminescence*, 132 (9), 2325-2329.

Reddy, C. V., Krishna, C. R., Rao, T. R., Thampy, U. U., Reddy, Y., Rao, P. ve Ravikumar, R., 2012, Synthesis and spectral characterizations of Fe^{3+} doped β-BaB_2O_4 nano crystallite powder, *Journal of Molecular Structure*, 1012, 17-21.

Reddy, C. V., Krishna, C. R., Thampy, U. U., Reddy, Y., Rao, P. ve Ravikumar, R., 2011, Spectral investigations of Cu^{2+} doped beta-barium borate nanopowder by the co-precipitation method, *Physica Scripta*, 84 (2), 025602.

Reddy, C. V., Kumar, K. V., Vattikuti, S. P. ve Ravikumar, R., 2013, Structural and spectral features of Cr^{3+} doped β-BaB_2O_4 nanopowder by co-precipitation method, *Physica B: Condensed Matter*, 429, 18-23.

Sarıbel, M., 2017, SnO Nanopartiküllerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.

Sarıbuğa, S., 2014, Manyetik Nanopartiküllerin Analitik İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Sekhar, H. ve Rao, D. N., 2012, Spectroscopic studies on Fe 3+ doped CdS nanopowders prepared by simple coprecipitation method, *Journal of Alloys and Compounds*, 517, 103-110.

Şen, T. C., 2014, Nikel alüminat (NiO/Al_2O_3) nanopartiküllerinin üretimi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Träger, F., 2012, Springer handbook of lasers and optics, Springer Science & Business Media, p.

Usta, M., 2012, Biokütle destekli nanopartiküllerin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *YTÜ Fen Bilimleri,* İstanbul.

Yamaguchi, O., Tominaga, K. ve Shimizu, K., 1980, Formation and transformation of alkoxy-derived BaB2O4, *Ceramurgia International*, 6 (3), 103-105.

Yegül, E., 2007, Bor zenginleştirme tesislerinde ara ürün tenörlerinin arttırılması için yöntemlerin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Wu, S., Wang, G., Xie, J., Wu, X., Zhang, Y. ve Lin, X., 2002, Growth of large birefringent α-BBO crystal, *Journal of crystal growth*, 245 (1), 84-86.

Zou, W. G., Lü, M., Gu, F., Xiu, Z., Wang, S. ve Zhou, G., 2006, Luminescence properties of Eu^{3+} and Dy^{3+} doped β-BaB_2O_4 nanocrystals, *Optical Materials*, 28 (8), 988-991.

https://www.carlroth.com/downloads/sdb/tr/5/SDB_5138_TR_TR.pdf

http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9924968

https://www.carlroth.com/downloads/sdb/tr/5/SDB_5392_TR_TR.pdf

https://www.carlroth.com/downloads/sdb/tr/7/SDB_7316_TR_TR.pdf

http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927426

http://www.mdnmuhendislik.com/FileUpload/bs658719/File/boraks_msds.pdf

http://www.tekkim.com.tr/lib_g_sertifika/413.PDF

http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927066

http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-rezervleri

http://www.boren.gov.tr/tr/bor/kullanim-alanlari

http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-urunleri

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Binnaz AYDIN
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi : Aydın ve 20/01/1990
Telefon : 05544786357
e-mail : binnazzakdeniz@gmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	**:**	Efeler Lisesi, Efeler, AYDIN	2007
Üniversite	**:**	Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, KONYA	2013
Yüksek Lisans:		Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, KONYA	2018

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2015-2016	Polat Makine A.Ş.	Kimya Mühendisi
2018-Devam Ediyor	Final Metal Kaplama A.Ş.	Kimya Mühendisi

YAYINLAR

Aydın, B. ve Ceyhan, A.A., **"**Eş Çökelme Yöntemiyle Al3+ Katkılı β-BaB2O4 Sentezi" International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2018), April 26-27, 2018 Ankara, Turkey.