T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MnO NANOPARTİKÜLLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve FOTOKATALİTİK PROSESTE UYGULAMASI

Harun ÖRÜN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalını

Nisan-2018
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MnO NANOPARTİKÜLLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK PROSESTE UYGULAMASI

Harun ÖRÜN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Handan KAMIŞ

Yıl, 63 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Handan KAMIŞ
Dr. Öğr. Üyesi A. Abdullah CEYHAN
Dr. Öğr. Üyesi Volkan ESKİZEYBEK

Bu tez çalışması kapsamında, ilk kez EDTA kompleksleştirici ajanı ve NaOH çöktürücüsü kullanılarak kimyasal homojen çöktürme yöntemiyle MnO nanopartikülleri başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Amacımız, hem görünür ışıkta hem de ultraviyole ışık altında fotoaktif yeni metal oksit sentezlemek ve tekstil atık sularındaki boyar maddeleri parçalamaktır. Sentezlenen MnO nanopartiküllerinin spektroskopik, morfolojik ve termal karakterizasyonları; Taramalı Elektron Mikroskopisi, Geçirimli Elektron Mikroskopisi, X-Işını Difraktometresi, Diffüz Reflektans Spektroskopisi, Diferansiyel Taramalı Kalorimetri ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. MnO nanopartiküllerin fotokatalitik aktivitesi, model bileşik olarak kullanılan metilen mavisi ve rodamin B boyalarının ultraviyole ve görünür ışık altındaki fotokatalitik bozunmaları temel alınarak incelenmiştir. MnO nanopartiküllerinin metilen mavisi boya çözeltisindeki fotokatalitik renk giderimi; görünür ışık ortamındaki 150 dk % 95, ultraviyole ışık ortamında 120 dakikada % 97.4 olarak ve rodamin B boya çözeltisindeki fotokatalitik renk giderimi; görünür ışık ortamındaki 180 dk % 88.6, ultraviyole ışık ortamında 90 dakikada % 97.4 olduğu belirlenmiştir. Bu tez çalışmasında sentezlenen MnO fotokatalizörü ultraviyole ışığın yanında görünür ışık altında da aktifleşebildiğinden tekstil atık sularının arıtımı için kullanılacak olan enerji maliyetinin azaltılmasına katkı sağlayacaktır.

Anahtar Kelimeler: Fotokatalitik arıtım, Nanomalzeme, MnO, Metilen mavisi, Rodamin B.

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PHOTOCATALYTIC PROCESS APPLICATIONS OF MnO NANOPARTICLES

Harun ORUN

THE GADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGEE OF MASTER OF SCIENCE OF CHEMICAL ENGINEERING

Advisor: Prof. Dr. Handan KAMIŞ

Year, 63 Pages

Jury
Prof. Dr. Handan KAMIŞ
Asst. Prof. Dr. A. Abdullah CEYHAN
Asst. Prof. Dr. Volkan ESKİZEYBEK

In this thesis, manganese oxide nanoparticles were successfully synthesized by chemical homogenous precipitation using EDTA complexing agent and NaOH precipitator for the first time. Our aim is to synthesize photoactive new metal oxide under both visible light and ultraviolet light and to treate the dyeing materials in textile waste waters. The spectroscopic, morphological and thermal characterizations of the synthesized manganese oxide nanoparticles have been investigated using Scanning Electron Microscope, Transmission Electron Microscope, X-Ray Diffraction, Diffuse Reflectance Spectroscopy, Differential Scanning Calorimeter and Fourier Transmission Infreared Spectroscopy methods. The photocatalytic activity of manganese oxide nanoparticles has been investigated based on the photocatalytic degadation of selected model compuonds, methylene blue and rhodamine B dyes, under ultraviolet and visible light. Photocatalytic color removal using manganese oxide nanoparticles in the MM dye solution has been achieved as 95% in 150 min in the visible light environment, 97.4% in 120 min at ultraviolet light environment, and also photocatalytic color removal using manganese oxide nanoparticles in the RB dye solution have been achieved as 88.6% in 180 min in the visible light environment, 97.4% in 90 min in the ultraviolet light environment. Since the MnO photocatalyst synthesized in this thesis can also be activated under visible light besides ultraviolet light, it will contribute to reduce the energy cost of the treatment of textile waste water.

Keywords:, Manganese oxide, Methylene blue, Nanomaterial, Photocatalytic treatment, Rodamin B.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans hayatım boyunca çalışmalarımı titizlikle takip edip, sürekli çalışmalarıma bilgi ve önerileriyle yön veren akademik danışmanım Sayın Prof. Dr. Handan KAMIŞ hocama, çalışmalarımda hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen çok kıymetli hocam Dr. Bircan HASPULAT'a, lisans ve yüksek lisans hayatım boyunca iyi bir kimya mühendisi olarak yetişmem için çaba gösteren çok değerli bölüm hocalarıma sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Bütün hayatım boyunca her zaman desteğini arkamda hissettiğim canım aileme ve çok kıymetli aile dostumuz Gamze AKTAŞ'a teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Ayrıca, bu tez çalışmasının gerçekleştirilmesindeki katkılarından dolayı, TÜBİTAK (proje no: 113Z656) ve Selçuk Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü'ne (proje no: 17201048) teşekkürlerimi sunarım.

Harun ÖRÜN

KONYA-2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**
ABSTRACT ..... **v**
ÖNSÖZ ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **x**
TABLO LİSTESİ ..... **xii**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL BİLGİLER **3**
2.1. Metal Oksit Nanopartikülleri 3
2.2. Metal Oksit Nanopartiküllerinin Sentez Yöntemleri 4
2.2.1. Hidrotermal sentez yöntemi 4
2.2.2. Kimyasal çöktürme yöntemi 5
2.2.3. Sol-Jel yöntemi 5
2.2.4. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi(CVD) 7
2.3. İleri Oksidasyon Prosesleri 7
2.3.1.Hidrojen peroksit/UV prosesi (H_2O_2/UV) 10
2.3.2. Ozon(O_3)/UV prosesi 10
2.3.3. Fenton prosesi (H_2O_2/Fe^{2+}) 11
2.4. Katalizörler 11
2.5. Heterojen ve Homojen Katalizörler 13
2.6. Fotokataliz ve Fotokatalizörler 14
2.7. Fotokatalitik Aktiviteyi Etkileyen Faktörler 15
2.8. MnO Yapısal Özellikleri ve Fotokataliz Mekanizması 16
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI **18**
4. MATERYAL VE YÖNTEM **22**
4.1. Kimyasal Maddeler 22
4.2. Deneysel Malzemeler 22
4.3. Kullanılan Cihazlar 24
4.4. Karakterizasyon Yöntemleri 25
4.4.1. UV-Vis. absorbsiyon spektroskopisi 25
4.4.2. X-ışını difraksiyon spektroskopisi (XRD) 26

4.4.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) 27
4.4.4. Diffüz reflektans spektroskopisi (DRS) 27
4.4.5. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) 28
4.4.6. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) 28
4.4.7. Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM) 28
4.5. MnO Nanopartiküllerinin Sentezi 29
5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 31
5.1. MnO Nanopartiküllerinin Karakterizasyonu 31
5.1.1. MnO nanopartiküllerinin spektroskopik karakterizasyonu 31
5.1.2. MnO nanopartiküllerinin morfolojik karakterizasyonu 35
5.1.3. MnO nanopartiküllerinin termal karakterizasyonu 40
5.2. MnO Nanopartiküllerinin Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi 41
5.2.1. EDTA/Mangan asetat oranının fotokatalitik aktiviteye etkisi 43
5.2.2. NaOH/Mangan asetat oranının fotokatalitik aktiviteye etkisi 44
5.2.3. Kalsinasyon sıcaklığının fotokatalitik aktiviteye etkisi 45
5.2.4. Kalsinasyon süresinin fotokatalitik aktiviteye etkisi 46
5.2.5. MnO madde miktarının fotokatalitik aktiviteye etkisi 47
5.2.6. MnO fotokatalizörünün tekrar kullanımı 48
6. SONUÇLAR 52
7. KAYNAKLAR 57
ÖZGEÇMİŞ 62

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

λ : Dalga boyu (nm)

h : Planck sabiti

ν : Elektromanyetik dalga frekansı

α : Soğurma katsayısı

E_g : Bant boşluk değeri (eV)

k : Reaksiyon hız sabiti

Ct : Belli bir zamandaki konsantrasyon

C_o : Başlangıç konsantrasyonu

^0C : Sıcaklık (Celcius)

Kısaltmalar

MM : Metilen Mavisi

RB : Rodamin B

UV : Ultraviyole - Morötesi

M : Molarite

ml : Mililitre

mg : Miligram

dk : Dakika

SEM : Taramalı Elektron Mikroskopisi

TEM :Geçirimli Elektron Mikroskopisi,

XRD :X-Işını Difraktometresi,

DRS :Diffüz Reflektans Spektroskopisi,

DSC :Diferansiyel Taramalı Kalorimetri

FT-IR : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Hidrotermal sentez kabı 5
Şekil 2.2. Sol-jel prosesi sentez basamakları 6
Şekil 2.3. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanılarak nanopartikül sentezlenmesi 7
Şekil 2.4. Farklı ileri oksidasyon tekniklerinin uygulanma aralığı 9
Şekil 2.5. İleri oksidasyon proseslerinin özelliklerine göre sınıflandırılması..... 10
Şekil 2.6. Kimyasal reaksiyona katalizör etkisi..... 12
Şekil 2.7. Katalizör-Reaktant-Ürün etkileşim döngüsü 12
Şekil 2.8. Fotokataliz yöntemiyle organik kirliliklerin giderimi 14
Şekil 2.9. MnO bileşiğinin kristal yapısı 16
Şekil 4.1. Deneylerde kullanılan saf su cihazı. 22
Şekil 4.2. a) Deneylerde kullanılan etüv ve b) kalsinasyon fırını. 23
Şekil 4.3. Fotokatalitik bozundurma çalışmalarında kullanılan a) Görünür ışık, b) UV ışın fotorektörleri. 23
Şekil 4.4. (a) Spektroelektrokimyasal çalışmalarda kullanılan spektrofotometre, (b) fotokatalitik bozunma ölçümünde kullanılan kuartz küvet..... 24
Şekil 4.5. Deney sonuçlarını analiz etmede kullanılan FTIR spektrofotometresi. 24
Şekil 4.6. Deney sonuçlarını analiz etmede kullanılan DSC cihazı..... 25
Şekil 4.7. MnO nanopartiküllerinin sentezi. 30
Şekil 5.1. a) Mangan hidroksit, b) MnO nanopartiküllerine ait XRD spektrumları. 32
Şekil 5.2. EDTA/$Mn(Ac)_2$ oranları değiştirilerek sentezlenen a) Mangan hidroksit, b) MnO nanopartiküllerine ait FTIR spektrumları. 33
Şekil 5.3. a)EDTA varlığında ve yokluğunda sentezlenen MnO nanopartiküllerine ait DRS spektrumları; EDTA yokluğunda sentezlenen nanopartiküllerin b)UV bölgedeki, c)Görünür bölgedeki; EDTA varlığında sentezlenen nanopartiküllerin d)UV bölgedeki, e)Görünür bölgedeki $(\alpha h\nu)^2$-$h\nu$ gafikleri. 35
Şekil 5.4. EDTA kompleksleştirici ajanı a) yokluğunda ve b) varlığında sentezlenen $Mn(OH)_2$ partiküllerine ait SEM fotoğrafları. 36
Şekil 5.5. EDTA/$Mn(Ac)_2$ oranları a) 0:1, b) 1:1 c) 2:1, d) 3:1 ve e) 4:1 olarak sentezlenen MnO nanopartiküllerine ait SEM fotoğrafları..... 37
Şekil 5.6. NaOH/$Mn(Ac)_2$ oranları a) 1:1, b) 1.2:1 ve c) 1.5:1 olarak sentezlenen MnO nanopartiküllerine ait SEM fotoğrafları..... 38
Şekil 5.7. a) 300 ^{0}C, b) 450 ^{0}C ve c) 600 ^{0}C kalsinasyon sıcaklığında sentezlenen MnO nanopartiküllerine ait SEM fotoğrafları..... 39
Şekil 5.8. a) 1 saat, b) 2 saat ve c) 3 saat kalsinasyon işlemiyle elde edilen MnO nanopartiküllerine ait SEM fotoğrafları..... 39
Şekil 5.9. MnO nanopartikülünün farklı büyütmelerdeki TEM fotoğrafları. 40
Şekil 5.10. EDTA varlığında(EDTA/$Mn(Ac)_2$ oranı 2:1) ve yokluğunda(EDTA/$Mn(Ac)_2$ oranı 0:1) sentezlenen MnO nanopartiküllerine ait DSC spektrumları. 41
Şekil 5.12. a)EDTA/$Mn(Ac)_2$ oranlarının fotokatalitik aktiviteye etkisi ve b) –ln(C/Co)-zaman gafiği..... 43
Şekil 5.13. a)NaOH/$Mn(Ac)_2$ oranlarının fotokatalitik aktiviteye etkisi ve b) –ln(C/Co)-zaman gafiği..... 44
Şekil 5.14. a)Kalsinasyon sıcaklığının fotokatalitik aktiviteye etkisi ve b) –ln(C/Co)-zaman gafiği..... 46
Şekil 5.15. a)Kalsinasyon süresinin fotokatalitik aktiviteye etkisi ve b) –ln(C/Co)-zaman gafiği. 47

Şekil 5.16.a)MnO madde miktarının fotokatalitik aktiviteye etkisi ve b) –ln(C/Co)-zaman gafiği. 48
Şekil 5.17. MnO nanopartiküllerinin MM boya çözeltisinde a) Görünür ışıkta tekrar kullanımı ve b) –ln(C/Co)–zaman gafiği, c) UV ışık altında tekrar kullanımı ve d) –ln(C/Co)–zaman gafiği. 49
Şekil 5.18. MnO nanopartiküllerinin Rodamin B boya çözeltisinde a) Görünür ışıkta tekrar kullanımı ve b) –ln(C/Co)–zaman gafiği, c) UV ışık altında tekrar kullanımı ve d) –ln(C/Co)–zaman gafiği. 50
Şekil 6.1. MnO nanopartiküllerinin metilen mavisi boyasında ve görünür ışıktaki fotokatalitik renk giderimi. 54
Şekil 6.2. MnO nanopartiküllerinin rodamin B boyasında ve görünür ışıktaki fotokatalitik renk giderimi. 54

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1. Bazı oksidanların oksidasyon standart potansiyeller……....8
Tablo 2.2. Heterojen ve homojen katalizörlerin kıyaslamalı özellikleri…….13
Tablo 6.1. Sentez parametrelerinin kıyaslanması……52
Tablo 6.2. İşletme parametrelerinin kıyaslanması……...53
Tablo 6.3. MnO nanopartikülleri ile yapılan çalışmalar……..…...….55

1. GİRİŞ

Günümüzde nüfusun ve sanayileşmenin hızlı bir şekilde artması ve bu artışın kontrol edilemeyen büyüklükte oluşturmuş olduğu çevresel kirlilikler, küresel iklim değişikliğine sebep olmakla birlikte aynı zamanda tatlı su kaynaklarımızın azalmasına da neden olmaktadır. İnsanlık geleceği için oluşan bu hayati tehditlerin bertaraf edilmemesi durumunda ise geri dönülmesi mümkün olmayan sonuçların ortaya çıkması kaçınılmaz olacaktır. Oluşan bu çevresel kirliliklerin en büyük nedenleri arasında; endüstriyel atık suların alıcı ortama deşarj edilmeden önce herhangi bir arıtım prosesine tabi tutulmaması, uygulanan arıtım yöntemlerinin atık su arıtımı için yeterince verimli olmaması, nüfusun ve endüstri kuruluşlarının belirli bölgelerde kontrolsüz bir şekilde yoğunlaşması olarak gösterilmektedir. Dünyadaki teknolojik gelişmelere ve sektörel büyümelere paralel olarak en hızlı gelişen ve en çok atık su üreten sektörlerin; deri, gıda, kozmetik, kimya, kağıt, otomotiv ve tekstil gibi endüstriyel kuruluşlar olduğu bilinmektedir. Bütün dünyada olduğu gibi ülkemizde de en çok gelişme gösteren endüstrilerin başında tekstil endüstrisi gelmektedir.

Dünya genelinde her yıl yaklaşık olarak 700.000 ton sentetik boya, farklı endüstri kuruluşlarında kullanılmak için üretilmektedir. Üretilen boyar maddelerin yaklaşık olarak 120.000 tonu dünya tekstil endüstrisinde yıllık 21 milyon ton pamuğun renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bu boyar maddelerin, boyama prosesi sırasında yaklaşık %10-15'nin atık su deşarjına geçtiği tespit edilmiştir. Ayrıca tekstil endüstrisinde, 1 kg ürün üretmek için yaklaşık olarak 40-65 litre atık su oluşup alıcı ortama deşarj edilmektedir (Taştan, 2011). Tekstil endüstrisi tarafından üretilen ve çevreye deşarj edilen atık suyun hacmi, boyama ve baskı işlemlerinde kullanılan organik ve inorganik kimyasal maddeler göz önüne alındığında, çevre için en kirletici endüstri dallarından biri olarak kabul edilmektedir (Avelar ve ark., 2016). Endüstriyel atık sularda bulunan organik kirliliklerin ve ağır metal iyonlarının hemen hepsi kanserojen özelliktedirler ve bu maddelerin yapılarının biyolojik parçalanmaya karşı son derece dirençli olmaları nedeniyle potansiyel bir tehlike oluşturmaktadırlar. Bunun yanı sıra alıcı ortamlarda oluşturdukları görüntü kirliliği de, son yıllarda bu kirlilikleri temizleme araştırmalarının ön plana çıkmasında önemli bir etken olmuştur. Bu zararlı atıkların, doğa ve insanlar üzerinde oluşturacağı mutojenik ve kanserojen etkilerden dolayı bertaraf edilmesi zorunludur.

Bu endüstriyel kuruluşların üretmiş olduğu atıkların bertaraf edilmesi için hali hazırda kullanılan fiziksel ve kimyasal arıtım proseslerinin hem ikincil bir kirlilik oluşturması hem de pahalı olması, biyolojik arıtımın ise tek başına yetersiz kalmasından dolayı alternatif yöntemler geliştirilmesini zorunlu kılmıştır. Bu nedenle atık su arıtım araştırmalarında, yaklaşık son yirmi yıldır alternatif bir arıtım yöntemi olan ileri oksidasyon prosesleri üzerine yoğunlaşılmıştır (Ertuğrul, 2009). Bu prosesler kullanılarak endüstriyel atık suların içerisinde bulunan zararlı organik yapıların giderimi ile ilgili olarak verimli ve gelecek vaat eden örnekler mevcuttur.

Bu tez çalışması kapsamında, ilk kez EDTA kompleksleştirici ajanı ve NaOH çöktürücüsü kullanılarak kimyasal homojen çöktürme yöntemiyle MnO nanopartikülleri başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Sentezlenen MnO nanopartiküllerinin spektroskopik, morfolojik ve termal karakterizasyonları; SEM, TEM, XRD, DRS, DSC ve FTIR yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. En yüksek verimli fotokatalitik aktiviteye sahip MnO nanopartiküllerini belirlemek için farklı koşullarda sentezlenen bütün katalizörlerin fotokatalitik aktiviteleri, model bileşik olarak seçilen Metilen Mavisi(MM) boya çözeltisinde (1.10-5 M) ve görünür ışık altında fotokatalitik bozunma sonuçlarına göre kıyaslanmıştır. İlk olarak sentez parametrelerinin (EDTA/$Mn(Ac)_2$, NaOH/$Mn(Ac)_2$, kalsinasyon sıcaklığı ve kalsinasyon süresi) ve ikinci olarak ise işletme parametrelerinin (Fotokatalizör miktarı ve tekrar kullanılabilirlik) fotokatalitik aktiviteye etkisi incelenmiştir. MnO nanopartikülleri için sentez optimizasyonunun tamamlanmasının ardından, elde edilen optimum MnO nanopartiküllerinin hem UV ışık ortamındaki hem de Rodamin B (RB) boya çözeltisindeki fotokatalitik aktivitesi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Metal Oksit Nanopartikülleri

Periyodik cetvelde bulunan elementlerin oksijenle tepkimeye girmesi sonucunda elde edilen bileşiklere oksitler, metal elementlerinin oksijenle tepkimesi sonucu elde edilen bileşiklere ise metal oksit denmektedir. Metal oksitler; kimya, fizik ve malzeme biliminin birçok alanında çok önemli rol oynamaktadırlar. Metaller, çok fazla çeşitlilikte oksit bileşikleri oluşturabilmektedirler ve bu malzemeler, metalik, yarı iletken ve yalıtkan karakteri gösterebilen elektronik bir yapıya sahip, çok sayıda farklı yapısal geometri sergileyebilmektedir (Fernández-Garcia, 2007).

Metal oksitlerin sulu çözeltileri bazik özellik gösterdikleri için kendilerine aynı zamanda bazik oksitte denmektedir. Aynı zamanda, bazik oksitler asitle muamele edildikleri zamanda iste reaksiyon ortamında tuz ve su oluşturabilen bileşiklerdir.

- $Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH$
- $Na_2O + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O$

Ametal oksitlerin sulu çözeltileri de asidik özellik gösterdiği için kendilerine asit oksitlerde denilmektedir.

- $CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$
- $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$

Bazı oksitlerin sulu çözeltileri hem asidik hem de bazik özellik gösterebilmektedir ve bu oksitler amfoterler olarak bilinmektedirler. Al_2O_3 ve ZnO gibi bileşikler amfoter oksitlere örnek olarak verilebilmektedirler.

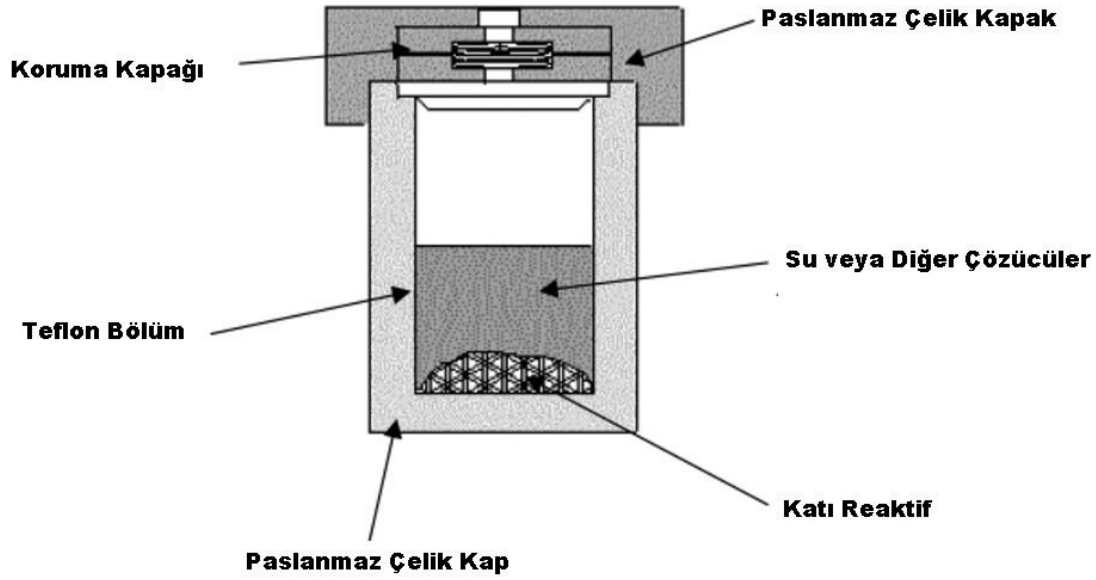
1 - 100 nm boyutları arasında sentezlenebilen metal oksit nanopartikülleri; 100 nm üzeri boyuta sahip nanopartiküllerle kıyaslandığında, bu malzemelerin kuantum boyut etkileri, elektronik yapının boyut bağımlılığı ve hacmine oranla yüzey alanının çok fazla artmasının sağlamış olduğu avantajlarla birlikte üstün fiziksel, kimyasal, mekanik, optik ve manyetik özellikler kazanmasından dolayı bilim dünyasında büyük ilgi görmektedir. Bu üstün özellikleri sayesinde metal oksit nanopartiküller; ilaç, kimya, elektronik, süper iletken, piezoelektrik, korozyon, yakıt hücreleri, katalizör, transistör, sensör, çimento, kağıt, lityum batarya… vb birçok alanda kullanılmakta ve her geçen gün daha fazla kullanılmaya devam edecektir (Arığ, 2010).

2.2. Metal Oksit Nanopartiküllerinin Sentez Yöntemleri

Üstün optik, mekanik, manyetik ve kimyasal özelliklerinden yararlanılabilecek nanoyapılı malzemelerin ve cihazların, tasarımı ve üretilmesi bu alandaki yenilikçi gelişmeleri beraberinde getirecektir. Bu üstün özellikli malzemelerin çıkış noktası olarak, bu malzemelerin istenilen kimyasal özelliklere sahip ve istenilen morfolojik yapıda sentezlenmesinin mümkün olması ve ayrıca sentezlenmeleri için birçok yöntemin mevcut olmasıdır. Bu bağlamda, günümüzde farklı sentez yöntemleri kullanılarak, farklı boyut ve değişik morfolojik (çubuk, küresel, çok yüzlü, süngerimsi ve yaprak) yapıya sahip metal oksit nanopartikülleri sentezlenmesi mümkündür. Bu metal oksit nanopartiküllerinin sentezlenmesinde sıklıkla kullanılan yöntemler ise hidrotermal, kimyasal çöktürme, sol-jel ve kimyasal buhar biriktirmedir.

2.2.1. Hidrotermal sentez yöntemi

Hidrotermal sentez yöntemi, metal oksit nanopartiküllerini saf olarak sentezlemek için en iyi yöntemlerden biridir. Fakat, bu yöntemin bulunmasında buyana çok zaman geçmesine ve yöntemin ilerlemeler kaydetmesine rağmen, yöntemin kesin bir tanımı konusunda bilim insanları tamamen hem fikirde değildirler. Bu yöntemin ismi, “hydro” yani su ve “Thermal” ısı gibi iki latince kelimenin bir araya gelmesiyle oluşmakta olan bu terim normal koşullar altında nispeten çözünmeyen malzemeleri, çözmek ve yeniden kristalleştirmek için yüksek basınç ve sıcaklık koşulları altında sulu çözücüler veya mineralleştiriciler kullanılarak oluşturulan heterojen reaksiyon veya reaksiyonlar zincirine verilen addır (Şahin, 2004). Bu yöntemde partikül boyutu sıcaklığın fonksiyonu olarak değişmekte ve partikül şekli ise başlangıç malzemesinin kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlı olarak değişmektedir (Somiya ve Roy, 2000). Hidrotermal sentezin gerçekleştiği iç kısmı teflondan ve dış kısmı paslanmaz çelikten yapılmış otoklavın şematik gösterimi Şekil 2.1’de gösterildiği gibidir.



Şekil 2.1. Hidrotermal sentez kabı (Einarsrud ve Grande, 2014).

2.2.2. Kimyasal çöktürme yöntemi

Kimyasal çöktürme yönteminde, boyut kontrollü nanopartikül sentezlenmesine olanak sağlamasından dolayı en çok kullanılan, basit ve ucuz bir sentez yöntemidir. Bu yöntemde genellikle elde edilmek istenen metal hidroksite uygun olan inorganik veya organik metal tuzları kullanılmaktadır. Metal hidroksiti elde etmek için çözeltiye kimyasal çöktürücü eklenmekte ya da çözelti ortamının sıcaklık veya basınç şartları kontrolü ile çözünürlük sınırı azaltılarak çöktürme işlemi gerçekleştirilmektedir (Toplan, 2016). Çöktürme işlemi ile elde edilen metal hidroksit, etüv ortamında kurutulmakta ve kurutma işleminin ardından uygun sıcaklıkta kalsine edilerek istenilen metal oksit nanopartikülleri kolayca elde edilebilmektedir.

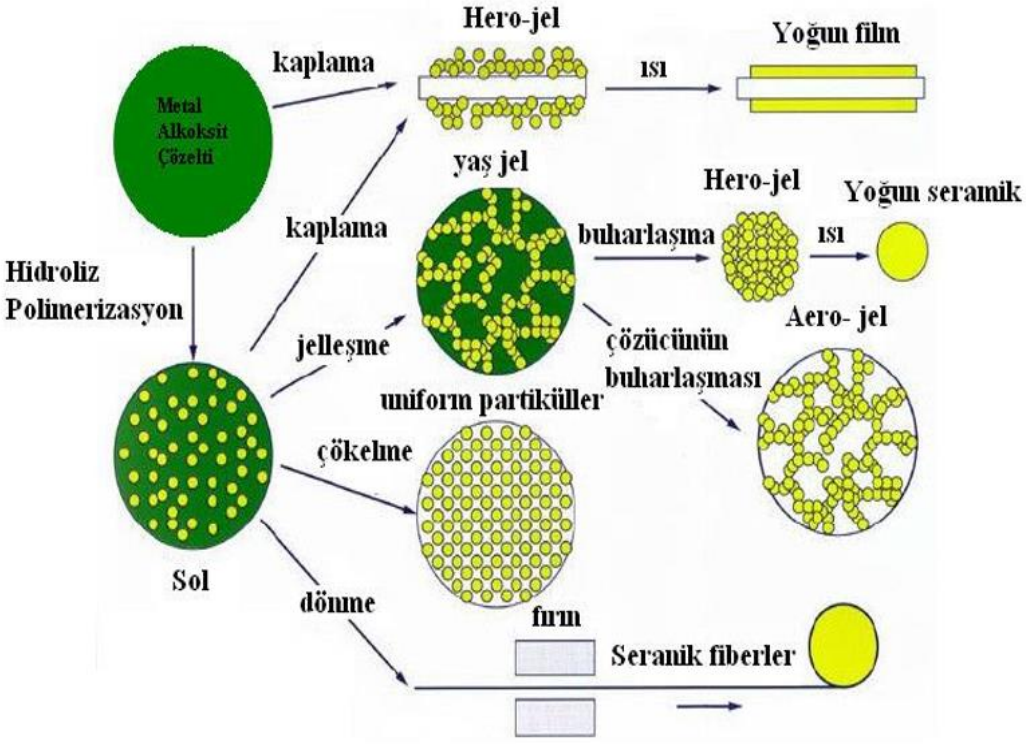
2.2.3. Sol-Jel yöntemi

Sol-Jel, hem inorganik hem de organik-inorganik hibrit polimerlerin sentezlenmesinde kullanılan çok efektif bir sentez yöntemidir. Sol-Jel yöntemi isminden de anlaşılabileceği üzere sıvı bir fazdan (Solvent) katı bir faza (Jel) solvent bileşiminin geçişini içermektedir. Bu yöntemde, "Sol" fazının "Jel" fazına kimyasal dönüşümü moleküler seviyede oldukça karmaşık reaksiyonlar içermekte ve bu reaksiyonlar, sol fazdaki yoğun kolloidal parçacıkların kontrollü dağılmasını ve oluşan jel fazı

yapısındaki aglomerasyonlarında kontrol edilmesini sağlar. Bu yöntemin en büyük avantajı, tüm sürecin oldukça ılımlı ve esnek sentez koşulları altında yürütülmesidir. Katı hal proseslerinden farklı olarak sol-jel prosesinde, nihai ürüne ön başlatıcıların dönüşümü sırasında reaksiyonlara moleküler seviyede kontrol imkanı sağlar ve böylece, çok yüksek saflık ve homojenlikte, uniform kristal morfolojisinde nanopartiküllerin sentezlenmesine olanak sağlamaktadır. Sol-Jel prosesi genel anlamda aşağıdaki basamaklardan oluşmaktadır ve sentez basamakları Şekil 2.2'de gösterilmektedir.

- Ön başlatıcı hidrolizi
- Sol-Jel aktif türlerinin kondenzasyonu
- Jelleşme
- Yaşlanma
- Kurutma
- Yüksek sıcaklık işlemi

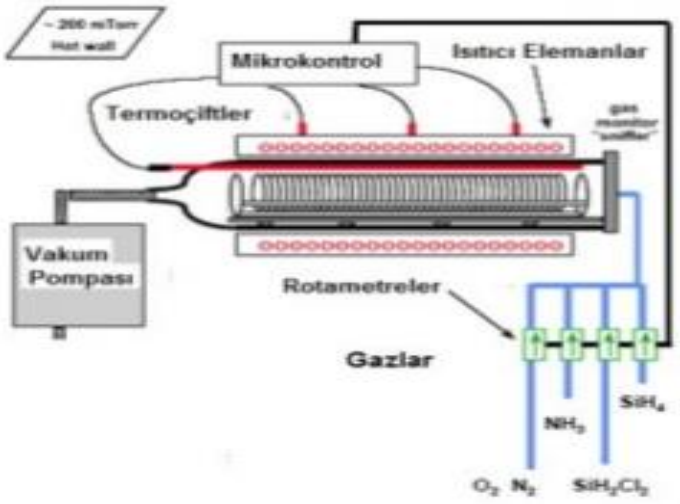
Yukarıda görmüş olduğunuz sol-jel prosesinin genel kimyasal reaksiyon basamakları, uygun sentez dizaynı yapılarak başlangıç malzemesinden son ürüne kadar tüm proseste kontrol imkanı sağladığından dolayı literatürdeki en büyük öneme sahip yöntemlerdendir (Toygun, 2013).



Şekil 2.2. Sol-jel prosesi sentez basamakları (Öztemur, 2017).

2.2.4. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi(CVD)

Kimyasal buhar biriktirme, yüksek saflıkta malzeme üretimi, yüzeylere ince film kaplama yapımında ve kompozit malzeme sentezinde sıkça kullanılan bir yöntemdir. Kapalı bir reaktör içerisinde ısıtılan malzeme yüzeyinde (yüzey sıcaklığı yaklaşık olarak 200-1600 ^{o}C aralığında), taşıyıcı bir gazın kimyasal reaksiyonu sonucunda katı malzeme ile yüzeyin kaplanmasına kimyasal buhar biriktirme denmektedir. Bu yöntemde, basıncı ayarlanmış ortamda buhar fazından kimyasal yöntem kullanılarak katı kaplama elde edilmesi temel ilkesine dayanmaktadır. Bu yöntemle üretilen malzemelerde yüksek ısıl direnç ve yüksek saflıkta uniform olarak elde edilmesi, diğer yöntemlerden farklı olması ve daha gelişmiş donanımlara ihtiyaç duyması gibi özelliklerden dolayı bu teknoloji ürünü malzemeler ileri teknolojik malzemeler olarak sınıflandırılmaktadırlar (Evcin, 2006). Kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanılarak nanopartiküllerin sentezlenmesi Şekil 2.3'de gösterildiği gibi bir cihazla yapılmaktadır.



Şekil 2.3. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanılarak nanopartikül sentezlenmesi (Uslu, 2013).

2.3. İleri Oksidasyon Prosesleri

Atık sular içerinde bulunan toksik maddeler, ağır metaller ve renkli kimyasallar, sağlığımız için büyük tehdit oluşturmakta ve bu malzemelerin giderimi insan ve ekosistem sağlığı için önemli bir problem oluşturmaktadır. Bu malzemelerin giderimi için hali hazırda kullanılan fiziksel arıtım, kimyasal arıtım ve biyolojik arıtım yöntemler mevcuttur. Fakat, bu yöntemlerin zararlı maddelerin giderimin de yetersiz kalması,

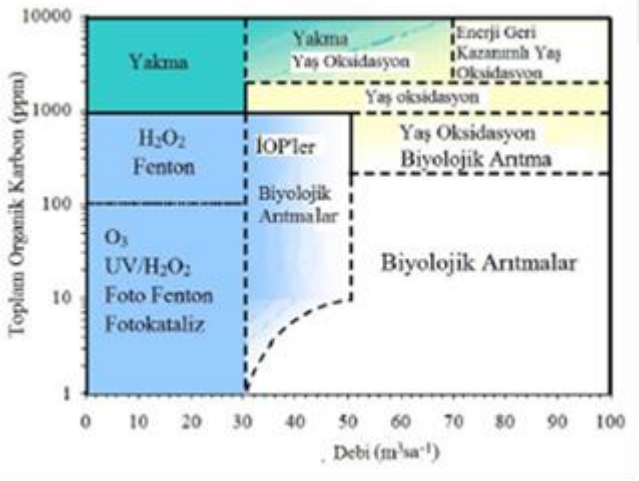
giderim esnasında zararlı kimyasalların kullanılması, kirliliğin su fazından başka bir faza geçirilmesi, kimyasal atık oluşturması ve arıtımın pahalıya mal olması gibi çeşitli nedenlerden dolayı dezavantajları vardır (Forgacs ve ark., 2004). Son yıllarda, atık sular içerisindeki zararlı organik yapıların arıtılmasında hızlı ve seçici olmayan hidroksil radikallerinin oluşturulduğu ileri oksidasyon prosesleri geleneksel arıtım proseslerine bir alternatif olarak çok fazla ilgi uyandırmaktadır. İleri oksidasyon proseslerinde, atık suların içerindeki biyolojik ve kimyasal olarak parçalanması çok zor olan organik yapıların oksidasyonu etkili bir şekilde gerçekleştirilmektedir. Fakat, bazı ileri oksidasyon proseslerinde ortamda bulunan organik kirliliklerin tamamı CO_2'e kadar parçalanamamakta ama bu oksidasyon işleminden sonra kalan suyun biyolojik olarak arıtılabilirliğini arttırdığı için biyolojik arıtım sistemiyle entege olarak arıtım gerçekleştirilebilmektedir.

İleri oksidasyon işlemi esnasında, ortamdaki organik yapıların parçalanmasını sağlayan oldukça aktif oksidasyon özelliklerine sahip hidroksil radikalleri oluşmaktadır. Oluşan hidroksil radikalleri, bulundukları ortamdaki organik ve inorganik kimyasal maddelerle reaksiyona girerler ve 2,8 V indirgenme potansiyeline sahip bu hidroksil radikalleri basit organik yapılar (aseton, oksalik asit, asetik asit… vb) hariç diğer bütün organik yapıları oksitleme potansiyeline sahiptir. Bu yüzden, hidroksil radikalleri diğer proseslerde parçalanmaya dayanıklı organik ve inorganik yapılar için kuvvetli oksidanlardır (Akbal ve Akkaya, 2002). Hidroksil radikallerinin parçalayamadığı basit organik yapılar ise biyolojik arıtım ile kolayca parçalanabilmektedir. Bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri Tablo 2.1'de görüldüğü gibidir.

Tablo 2.1. Bazı oksidanların oksidasyon standart potansiyelleri (Pera-Titus ve ark., 2004).

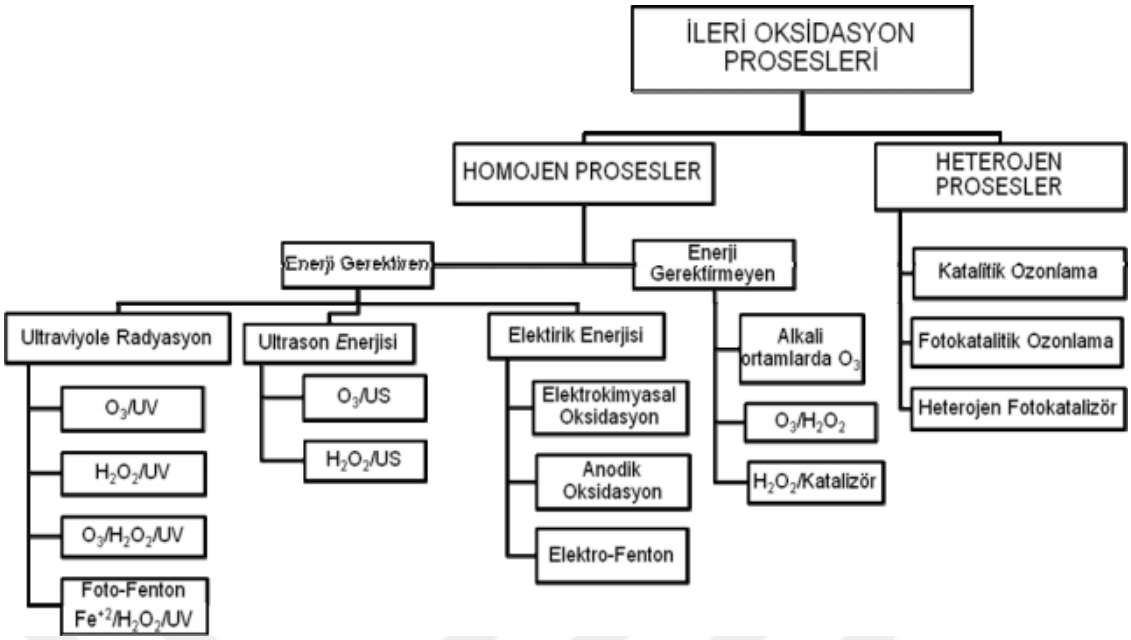
Oksidan	Standart Oksidasyon Potansiyelleri(Volt)
Flor	3.03
Hidroksil Radikali	2.80
Atomik Oksijen	2.42
Ozon	2.07
Hidrojen Peroksit	1.77
Hipokloröz Asit	1.49
Klor	1.36
Brom	1.09

Tekstil endüstrisi atık sularının içerisinde bulunan biyolojik parçalanmaya karşı dirençli olan azo boyar maddelerin, biyolojik anaerobik arıtmayla renksiz ama kanserojen aminleri oluşturduğu bilinmektedir. Özellikle tekstil endüstrisi içerikli bu tip boyaların bulunduğu atık suların ileri oksidasyon prosesleri gibi daha yenilikçi, etkili ve verimli yöntemlerle arıtılması hem su verimliliği hem de ekosistemin daha sağlıklı bir şekilde devamı için çok önemlidir (Ge ve Qu, 2004). Bu noktada, ileri oksidasyon proseslerinin en cezbedici noktası, seçici olmamaları nedeniyle hemen hemen bütün atık su arıtım proseslerinde verimli bir şekilde kullanılabilmesi ve renk giderimi işlemlerinden sonra atık problemi oluşturmaması gibi sebeplerdir. Şekil 2.4'de atık su debisi ve atık suyun toplam organik karbon miktarlarına göre farklı ileri oksidasyon sistemlerinin uygulanma aralığı verilmiştir. Şekil 2.4'den de görüldüğü üzere UV ışıma ve ozonlama tekniği düşük atık su debisi ve düşük organik yüklerde tercih edilmesi gerekirken, yüksek organik yüklere sahip atık sularda debiye bağlı olarak yakma veya ıslak oksidasyon tercih edilmelidir. Bunun yanı sıra, yüksek debili fakat düşük organik madde içerikli atık sular için öncelikle biyolojik arıtım seçilmelidir.



Şekil 2.4. Farklı ileri oksidasyon tekniklerinin uygulanma aralığı (Hancock, 1999).

İleri oksidasyon prosesleri üzerinde yapılan çalışmalar ile atık sularda renk giderimi sağlaması, toksik içeriklerin zararsız ürünlere parçalanması ve bazı prosesler için kısmi bazıları içinde tam organik madde giderimi sağlanması bu prosesin etkinliğini ve verimliliğini kanıtlamıştır (Hancock, 1999). Şekil 2.5'da görüldüğü gibi, bu amaçla kullanılan birçok ileri oksidasyon prosesleri mevcuttur.



Şekil 2.5. İleri oksidasyon proseslerinin özelliklerine göre sınıflandırılması (Kitaş, 2009).

2.3.1.Hidrojen peroksit/UV prosesi (H_2O_2/UV)

Hidrojen peroksit çok kuvvetli bir oksidanttır. Fakat ileri oksidasyon proseslerinde kullanılmak üzere tek başına yeterli değildir ve bu yüzden, ozon (O_3) yahut UV ışık gibi oksidantlar ile birleştirilerek, hidroksil radikalleri oluşturma verimi artırılarak bu proseslerde kullanılmaktadır. Hidrojen peroksit, yaklaşık olarak 290 nm ve daha aşağıdaki dalga boyunda (UV bölgede) aktifleşir ve ışıl parçalanma tepkimesiyle hidroksil radikallerini oluştururlar. Ayrıca, UV ışıma süresi, UV ışıma yoğunluğu ve hidrojen peroksit konsantrasyonunun artması oksidasyon verimini arttırmaktadır (Akbal ve Akkaya, 2002; Kitaş, 2009).

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH^{\bullet} \qquad (2.1)$$

2.3.2. Ozon(O_3)/UV prosesi

Ozon, hidrojen peroksite göre seçicilik ve standart oksidasyon potansiyellerine (Tablo 2.1) kıyasla daha güçlü bir oksidandır ve hem sıvı fazda hem de gaz fazında UV ışınını absorplama yeteneğine sahiptir. Atık su arıtımında kullanılan Ozon/UV prosesinde, organik kirliliklerin parçalanmasında ozon birçok şekilde rol alır; ortamdaki

su molekülleri ve ozon UV ışığın etkisiyle önce hidrojen peroksite akabinde ise hidroksil radikallerine dönüşürler ya da ozonlama esnasında ozonun bir kısmı ortamdaki organik kirlilikleri parçalarken, diğer kısmı ise ortamdaki UV ışınlarının fotoliz etkisiyle süper oksit (O_2^-) anyonlarına parçalanır ve bu anyonlar ortamdaki diğer organik kirliliklerin zararsız yapılara parçalanmasında rol alırlar (Kitaş, 2009; Haghjoo ve ark., 2017). Ozonun fotoliz ile parçalanma hızı ve hidroksil radikali üretim miktarı, hidrojen peroksite kıyasla daha fazladır.

$$O_3 + h\nu + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (2.2)$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH^{\bullet} \quad (2.3)$$

2.3.3. Fenton prosesi (H_2O_2/Fe^{2+})

İleri oksidasyon prosesleri arasında endüstriyel arıtımda en sıklıkla kullanılan kimyasal arıtım yöntemi Fenton prosesidir. Çünkü, diğer ileri oksidasyon prosesleriyle karşılaştırıldığı zaman; arıtım için gerekli olan kimyasal reaksiyon süresinin kısa olması, organik kirliliklerin oksidasyon ile gideriminin yanı sıra koagülasyon ile ikinci bir arıtım gerçekleştirmesi, basit ve ekonomik olması gibi sebeplerden dolayı tercih edilmesi yüksek bir prosestir. Bu prosesin temelinde, demir ile hidrojen peroksit arasında asidik şartlar altında elektron aktarımları gerçekleşir ve demir elementinin katalizörlüğüyle hidrojen peroksitin oksidasyon özelliği artırılır. Demir katalizörlüğünde oksidasyon özelliği artırılmış olan hidrojen peroksitler ayrışarak hidroksi radikallerini oluşturmaktadırlar (Gürtekin, 2008).

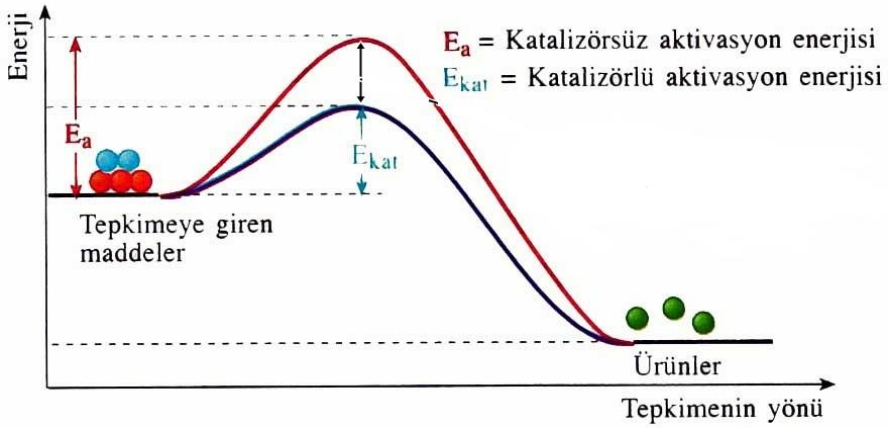
$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^{\bullet} \quad (2.4)$$

$$Fe^{3+} + OH^- \rightarrow Fe(OH)^{2+} \leftrightarrow Fe^{2+} + OH^{\bullet} \quad (2.5)$$

2.4. Katalizörler

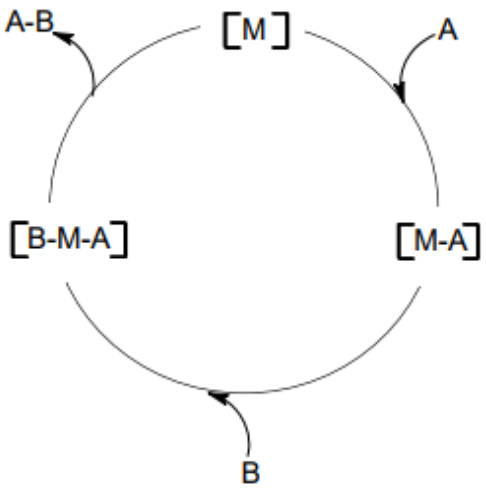
Kimyasal tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyon hızını artıran ve prosesten çoğu zaman fiziksel yapısı değişse bile kimyasal yapısında herhangi bir değişim olmadan ayrılabilen maddelere katalizör denmektedir. Katalizörlerin tepkime

üzerinde yapmış olduğu değişime ise kataliz (katalizleme) denmektedir. Katalizörlerin kimyasal bir tepkimenin enerjisi üzerinde oluşturmuş olduğu etki Şekil 2.6'de gösterildiği gibidir.



Şekil 2.6. Kimyasal reaksiyona katalizör etkisi (Karaçalı, 2015).

Katalizörler, termodinamik olarak gerçekleşmesi mümkün olan reaksiyonların aktivasyon enerjilerini düşürerek daha hızlı gerçekleşmesini sağlarlar. Katalizör olmadığı durumda reaksiyon yine gerçekleşir ama katalizörün olduğu duruma göre daha yavaş olur. Katalizörler, reaktantlar ile ürünler arasında Şekil 2.6'da da görüldüğü gibi düşük enerjili bir yol oluşturarak kimyasal tepkimenin hızlanmasına sebep olur ve Şekil 2.7'de olduğu gibi tepkimeden stokiyometrik olarak harcanmadan ayrılır. Katalizör-Reaktant-Ürün etkileşim döngüsünde; reaktantlar (A ve B), ürün (A-B), ve katalizör [M] ile gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Katalizör-Reaktant-Ürün etkileşim döngüsü (Dayan, 2015).

Katalizörler, sentez esnasında oluşan yan ürünler veya sentez ortamdaki bulunan safsızlıklar ile etkileşerek zehirlenebilirler ve böylece katalitik özelliklerini kaybedebilmektedirler. Katalizörlerin aktifliğinin ölçüsü Çevrim Sayısı (TON) ile ifade edilirken, katalitik etkinliğinin ölçüsü Çevrim Frekansı (TOF) terimleriyle ifade edilmektedir. Katalizör miktarının az olduğu reaksiyon ortamlarında bile etkin katalizörlerin çevrim sayısı veya frekansı (Enzim TON,TOF $\geq 10^6$) büyüktür (Dayan, 2015).

2.5. Heterojen ve Homojen Katalizörler

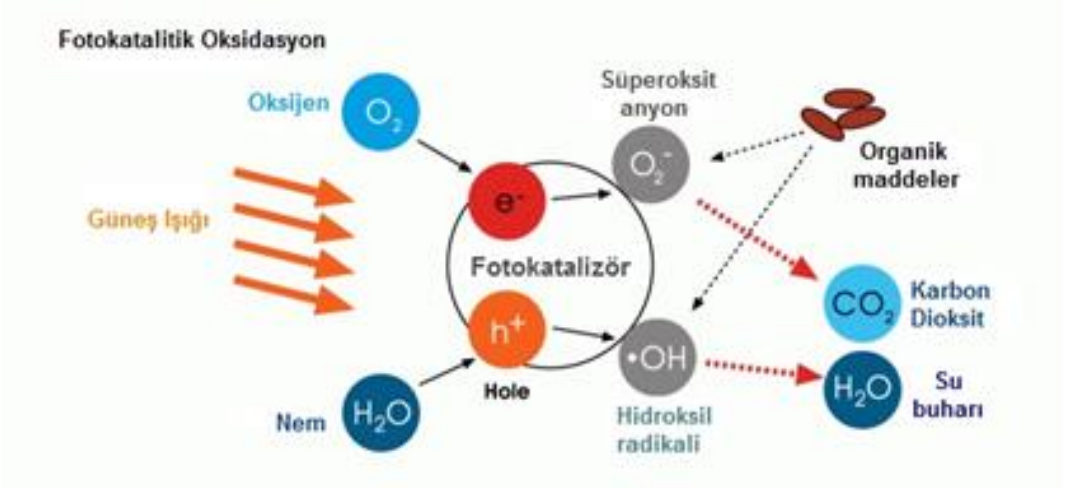
Katalizörler, genellikle homojen ve heterojen olmak üzere iki ana başlık altında incelenirler. Reaktant ile katalizörün aynı fazda olduğu durumdaki katalizörlere homojen kataliz denmektedir. Örneğin; fisher esterleşmesinde olduğu gibi alkolün asit klorür katalizörüyle esterleşmesinde bütün fazlar sıvı olduğu için bu katalizör homojen katalizleme yapmıştır. Reaktant ile katalizörün farklı fazlarda olduğu duruma ise heterojen kataliz denmektedir. Örneğin; Haber prosesinde olduğu gibi gaz halindeki hidrojen ve azot elementlerini demir katalizörü kullanarak sıvı amonyak sentezlenmesi ise heterojen katalize bir örnek olarak verilebilir. Homojen ve heterojen katalizörlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri kıyaslamalı olarak Tablo 2.2'de verildiği gibidir.

Tablo 2.2. Heterojen ve homojen katalizörlerin kıyaslamalı özellikleri.

Heterojen Katalizörler	Homojen Katalizörler
Hazırlanması kolay	Hazırlanması kompleks
Çok kararlı	Kararsız olabilirler
Ürünlerden ve ortamdan ayrılması kolay	Ürünlerden ve ortamdan ayrılması zor
Karakterizasyonu zor	Karakterizasyonu kolay
Sadece yüzey atomları kullanılır	Bütün atomları kullanılır
Kolayca zehirlenebilir	Zehirlenmeye karşı dirençli
Seçimlilik düşük	Seçimlilik yüksek

2.6. Fotokataliz ve Fotokatalizörler

Fujishima ve Honda isimli iki bilim adamı 1972 yılında, TiO_2 kaplanmış elektrotlar ile suyun fotokatalitik parçalanmasını gerçekleştirerek fotokataliz alanındaki ilk çalışmayı yapmışlardır. Bu çalışmanın akabinde bilim insanları, temelde enerji depolama, heterojen katalizleme ve yenilenebilir enerji konuları olmak üzere birçok yenilikçi çalışmalara imza atmışlardır. Fotokatalizin çıkış noktası olan TiO_2 nanopartikülleri; kimyasal ve biyolojik reaksiyonlara karşı inert olması, insan ve çevre sağlık açısından toksik olmaması, üretiminin kolay ve ucuz olması, fotokatalitik reaksiyonlarda kararlı olması ve görünür ışık altında etkin bir şekilde aktifleşmesi gibi sebeplerden dolayı ideal fotokatalizör olarak görülmektedir. Bu alandaki çalışmalarda fotokatalizör olarak genellikle; TiO_2 (Nakata ve Fujishima, 2012), ZrO_2 (Renuka ve ark., 2016), SiO_2 (Shalom ve ark., 2014), Nb_2O_5 (Hu ve Liu, 2015), CdS (Zhang ve ark., 2015), SnO_2 (Abdelkader ve ark., 2016), Politiyofen/MnO_2 (Shang ve ark., 2011) gibi çeşitli metal oksitler, sülfürler ve polimer kompozitleri kullanılmaktadır.



Şekil 2.8. Fotokataliz yöntemiyle organik kirliliklerin giderimi (Caparol, 2017).

Şekil 2.8'de gösterildiği gibi fotokataliz yöntemi, yarı iletken bir katalizör malzeme kullanılarak katalizör yüzeyinde ışık etkisiyle redoks reaksiyonları gerçekleştirilir ve bu redoks tepkimeleri sonucunda değerlik bandındaki elektron boşlukları (h^+_{DB}) su moleküllerini yükseltgeyerek hidroksil radikallerini ve iletkenlik bandındaki elektronlarda ($e^-_{İB}$) oksijeni indirgeyerek süperoksit anyonlarını oluşturur ve ortamda bulunan organik kirlilikler karbondioksit, su ve mineral tuzlarına parçalanmasında aktif bir şekilde görev alırlar. Ayrıca, fotokataliz yöntemi arıtım

ortamdaki zararlı mantarlar, virüsler ve bakteriler gibi biyolojik türlerinde zararsız inorganik maddelere parçalayarak ortamdan giderimini sağlamakta da kullanılmaktadır. Fotokataliz ortamında oksijen olmaması durumunda fotokatalitik aktivite neredeyse tamamen duracağı için oksijen derişimi çok önemlidir. Ayrıca, süperoksit anyonları ortamdaki organik kirlilikleri aktifliği sayesinde yükseltgeyerek parçalarlar ve ortamdaki hidrojen iyonları (H^+) ile reaksiyona girerek hidroksil anyonlarını oluşturmakta görev alırlar.

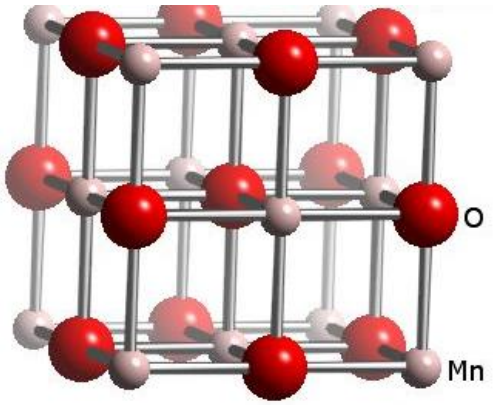
2.7. Fotokatalitik Aktiviteyi Etkileyen Faktörler

Fotokatalitik aktivite, fotokatalitik reaksiyonlar sırasında oluşan redoks tepkimelerinde oluşan olumlu yahut olumsuz hız değişimi olarak nitelendirilmektedir. Fotokatalizör olarak kullanılan yarı iletkenler, metal oksitler ve bunların polimer kompozitlerinin uyarılması için kullanılan UV ışınlar bu yöntemin ekonomikliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu yüzden, güneş ışınlarının da içinde bulunan görünür ışıkta fotoaktif yeni fotokataliz malzemeleri geliştirmek bu yöntemin daha ekonomikleştirecek ve ışık kaynağı için gerekli olan enerji ihtiyacı azalacağı için daha çevreci bir proses olacaktır. Bu çalışmalar doğrultusunda malzemelerin fotokatalitik aktivitesini olumlu ya da olumsuz değiştirebilecek bazı parametreler üzerinde çalışmak gerekmektedir. Bu bağlamda, fotokatalitik aktiviteyi etkileyen faktörler aşağıda veriliği gibidir (Benli, 2014).

- Malzemenin yüzey alanı ve partikül boyutu,
- Kristal türü ve boyutu,
- Işın şiddeti,
- Işınlama süresi,
- Sentezde kullanılan metal iyonu türü ve konsantrasyonu,
- Ortam pH değeri,
- Ortam sıcaklığı,
- Kirlilik derişimi,
- Oluşan elektron ve boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesi,
- Katalizör yüzeyindeki aktif merkez miktarıdır.

2.8. MnO Yapısal Özellikleri ve Fotokataliz Mekanizması

Mangan atomu, periyodik cetvelde 7B gubunda yer alan ve atom numarası 25 olan gi renkli metaldir. 1774 yılında mangan dioksit bileşiğinden karbonun indirgenmesi sonucu elde edilmiştir ve ismini Yunanistan'ın manganezya bölgesinden almaktadır. Çeliğin içerisinde karbon miktarından dolayı dayanımını artırmada sıklıkla kullanılan alaşım elementidir. Ayrıca, kaynak elektrotlarda, boyalarda, gübrelerde, cam ve seramik yapımı gibi birçok sanayi kuruluşu tarafından kullanılan bir elementtir (Süren, 2017).



Şekil 2.9. MnO bileşiğinin kristal yapısı (Webelements, 2017).

Şekil 2.9'da gösterilen kristal yapısı oktahedral, molekül ağırlığı 70.937 gam/mol, yoğunluğu 5.37 gam/cm^3, erime sıcaklığı 1785-1840 ^oC, yeşil renkli, %77.45 mangan ve %22.55 oksijen elementinden oluşan MnO bileşiğidir (Webelements, 2017). MnO nanopartikül sentezinin kolay ve ucuz olması, yüksek sıcaklıklarda termal kararlılığa sahip olması ve ayrıca hem görünür ışıkta hem de UV ışıkta foto aktif olması bu malzemeyi değerli kılmaktadır. MnO nanopartiküllerinin muhtemel fotokataliz mekanizması aşağıda verildiği gibi beş basamakta incelenebilmektedir (Mahmiani, 2016).

<u>Elektron-Boşluk oluşumu</u>

$$MnO + h\nu \rightarrow MnO(e^-_{İB} \text{ ve } h^+_{DB}) \quad (2.6)$$

<u>Değerlik bandında boşlukların tutulması</u>

$MnO(h^+) + H_2O \rightarrow MnO + H^+ + {}^{\bullet}OH$ (2.7)

$MnO(h^+) + OH^- \rightarrow MnO + {}^{\bullet}OH$ (2.8)

$MnO(h^+) + R \rightarrow MnO + {}^{\bullet}R^+$ (2.9)

İletkenlik bandına elektronların transferi

$MnO(e^-) + O_2 \rightarrow MnO + {}^{\bullet}O_2^-$ (2.10)

${}^{\bullet}O_2^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2$ (2.11)

${}^{\bullet}O_2^- + 2H^+ \rightarrow 2{}^{\bullet}OH$ (2.12)

$MnO(e^-) + H_2O_2 \rightarrow MnO + OH^- + {}^{\bullet}OH$ (2.13)

Organik kirliliklerin yükseltgenmesi

$OH^- + RH \rightarrow {}^{\bullet}R^+ + H_2O_2$ (2.14)

$MnO(h^+) + R \rightarrow MnO + {}^{\bullet}R^+$ (2.15)

Yük taşıyıcıların birleşmesi

$MnO(e^-) + MnO(h^+) \rightarrow$ Isı (2.16)

$MnO(e^-) + {}^{\bullet}OH \rightarrow MnO + OH^-$ (2.17)

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

1700'lü yıllarda ünlü fizikçi Antoine-Laurent Lavoisier'in metal oksitlerin, metaller ile oksijenlerin aralarında yapmış olduğu bağlarla oluşan bileşikler olduğunu ispat etmesi ile birlikte farklı yöntemler ile farklı metal oksit bileşikler sentezleme çalışmalar hız kazanmaya başlamıştır. Metal oksitler; boya sanayinde kıvam verici, kauçuk sanayinde direnç artırmak, seramik ve cam sanayinde ısıl ve mekanik direnç artırıcı, metal kaplama sanayinde korozyona karşı direnci arttırmak, ilaç ve kozmetik sanayinde antiseptik özelliğinden ve ileri arıtım teknolojilerinde organik kirliliklerin parçalanması gibi çok çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. Metal oksit sentezi için literatürde en çok kullanılan sentez yöntemleri; hidrotermal sentez (Gajendiran ve Rajendran, 2014), kimyasal çöktürme (Chen ve ark., 2009), kimyasal buhar biriktirme (Meille, 2006) ve sol-jel (Warang ve ark., 2013) yöntemleridir.

Bilim insanları, metal oksit ve metal oksit polimer kompoziti oluşturularak sentezlenmiş fotokatalizörlerle endüstriyel atık suların içerisinde organik kirliliklerin bertaraf edilmesi için çalışmalarını son yıllarda hissedilir ölçüde arttırmışlardır. Ayrıca, Avrupa ve ABD'inde içme suyu dezenfektasyonunda fotokatalitik arıtım yöntemi uzun yıllardır kullanılmaktadır (Yiğit, 2007). Fotokatalitik arıtım için TiO_2 (Ghorai ve ark., 2011; Radoicic ve ark., 2013), ZnO/TiO_2 (Avci ve ark., 2014), CdS (Zhang ve ark., 2012b), MnO_2 (Nanda ve ark., 2016), Mn_3O_4 (Ahmed ve Huang, 2014), MnO (Ahmed ve ark., 2011) ve Mn_2O_3 (Han ve ark., 2014) gibi çok çeşitli yarı iletkenler fotokatalizör olarak kullanılmakta ve ortamdaki organik kirliliklerin bertaraf edilmesi için bu katalizörlerin modifikasyon çalışmaları devam etmektedir.

Nano boyutta sentezlenebilen metal oksitlerin; mekanik, optik, manyetik ve fiziksel özelliklerinin normal boyuttaki metal oksitlerinden daha iyi olmasından son zamanlarda bu tür metal oksit malzemelerin üzerine yapılan çalışmalarda büyük bir artış gözlenmektedir (Rashad ve ark., 2014). MnO nanopartikülleri; lityum batarya pilleri (Zhang ve ark., 2012a), transistör (Salazar-Alvarez ve ark., 2007), dezenfektasyon (Shang ve ark., 2011) ve katalizör (Ahmed ve ark., 2011) gibi çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. MnO metal oksitinin sahip olduğu 3.55 eV'luk bant boşluğu enerjisi (Tian ve ark., 1997) katalizörün fotokatalitik etkinliği üzerinde önemli rol oynamaktadır. Bu enerji yarı iletkenlere özgü sabit bir değerdir ve her yarı iletken için farklı bir değer alır. Fotokatalizör yüzeyinden, adsorplanan maddeye elektron transferi,

yarı iletkenin bant boşluğu enerjisine ve adsorplanan maddenin redoks potansiyeline bağlıdır.

Chen ve arkadaşları, mangan steratın basit bir şekilde ısıtılmasıyla enjeksiyonsuz sentez model alınarak sistematik ve kantitatif olarak MnO nanokristalleri sentezlenmiştir. Bu çalışma kapsamında ilk olarak Mangan sterat ($Mn(St)_2$) sentezlenmiş ve ardından MnO nano kristalleri sentezlenmiştir. Eşit miktarlarda mangan klorit ve sterik asit metonol içerisinde çözülmüş ve sterik asit, tetrametilamonyum hidroksit ile nötralize edilmiştir ve bu nötralizasyon işlemi esnasında $Mn(St)_2$ kahverengi olarak dibe çökmüştür. Çökelek süzülüp metanol ile defalarca yıkandıktan sonra 1 gece vakumlu etüvde bekletilerek $Mn(St)_2$ elde edilmiştir. Üç boyunlu balon içerisine $Mn(St)_2$, 1-octadekanol ve ocadecen ilave edilmiş ve karışım argon ortamında 310 ^{o}C'de 6 saat boyunca ısıtılmıştır. Karışım süzülüp oda sıcaklığında kurutularak küresel MnO nanokristaleri elde edilmiştir (Chen ve ark., 2007).

Zhang ve arkadaşları, azot doplu MnO/Gafen nanolevha hibrit malzemeleri, amonyak tavlama takip edilerek basit bir hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. İlk olarak Hummer prosedürene göre Gafen Oksit sentezlenmiş ve ardından, GO ile $Mn(NO_3)_2$ ultrasonikatörde 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Oleylamin ilave edilerek karıştırılmış ve bir otoklava karışım eklenmiştir. Karışım 24 saat boyunca 200 ^{o}C'de otoklavda bekletilmiştir. Elde edilen karışım 70 ^{o}C'de kurutulmuştur. Azot ortamında 800 ^{o}C'de 5 saat kalsine edilmiştir. Sentezlenen N-MnO/Gafen hibrit materyelinin yüksek kapasitans özelliğinden dolayı Lityum iyon bataryalarda kullanımı üzerine çalışılmıştır (Zhang ve ark., 2012a).

Salazar-Alvarez ve arkadaşları, ortalama 5-60 nm büyüklüğünde antiferromanyetik çekirdek ve ferrimanyetik kabuk özelliklerine sahip MnO/Mn_3O_4 nanopartikülleri sentezlenmiş ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Mangan asetilaseton, 1,2-hekzadekanadiol ve dibenzil eter, Schlenk şişesinde argon ortamında 1 saat karıştırılmıştır ve ardından ortama oleylamin ilave edilmiştir. Elde edilen bulamaç, mekanik karıştırma altında ve 150 ^{o}C'den başlayarak 290 ^{o}C kadar yavaş yavaş ısıtılmıştır. Elde edilen karışım oda koşullarında soğutulduktan sonra süzülmüştür ve etanol ile defalarca yıkanıp oda sıcaklığında kurutulmuştur (Salazar-Alvarez ve ark., 2007).

Shang ve arkadaşları, politiyofen/MnO_2 nanokompoziti kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Bu nanokompozitin, E.coli ve S. Aureus bakterilerinin fotokatalitik dezenfektasyonu görünür ışık kullanılarak

çalışılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda ise bu bakterilerin tümünün %99.9'u 6 saat sonunda öldürüldüğü belirlenmiştir (Shang ve ark., 2011).

Nanda ve arkadaşları, geniş yüzey alanına sahip modifiye edilmiş gözenekli silica (MCM-41) ile kimyasal çöktürme metodu kullanılarak sentezlenmiş MnO_2 metal oksitinin nanokompoziti başarıyla sentezlenmiştir. Bu nanopartiküller; rodamin 6G, metilen mavisi, malahit yeşili ve rodamin B gibi tekstil boyalarının fotokatalitik giderimi üzerinde çalışılmış vegörünür ışık altında 60 dakika sonunda bütün boya çözeltilerinde yaklaşık %95-99 fotokatalitik bozunma sergilemiştir (Nanda ve ark., 2016).

Ahmed ve arkadaşları, Mn_3O_4 nanokemerlerini; mangan asetat, melamin ve potasyum hidroksit başlatıcıları kullanılarak geri akışlı solvotermal methot kullanılarak başarıyla sentezlenmişlerdir. Mn_3O_4 nanopartiküllerinin görünür ışık altında difeniltiokarbazon'un fotokatalitik bozundurulması üzerinde çalışılmış ve 160 dakika sonunda % 95 bozunma elde etmişlerdir (Ahmed ve Huang, 2014).

Ahmed ve arkadaşları, β-MnO_2 nanotelleri, oktahedral Mn_3O_4 ve MnO(OH) nanoçubukları hidrotermal metot kullanılarak başarıyla sentezlenmiştir ve bu nanopartiküllerin fotokatalitik aktiviteleri alizerin yellow R boyası kullanılarak belirlenmiştir. 120 dakika sonunda β-MnO_2 nanotelleri ile %98, oktahedral Mn_3O_4 nanopartikülleri ile %72 ve MnO(OH) nanoçubukları ile %60 fotokatalitik bozunma elde edilmiştir (Ahmed ve ark., 2011).

Han ve arkadaşları, nanogözenekli Mn_2O_3/MCM-41 nanokompoziti basit kimyasal çöktürme metodu kullanılarak sentezlenmiştir ve elde edilen nanokompozitin fotokatalitik aktivitesi; 25 ppm derişimdeki kongo kırmızısı, metilen turuncusu, rodamin B ve metilen mavisi boyaları kullanılarak görünür ışık altında incelenmiştir. Mn_2O_3/MCM-41 nanokompozitinin fotokatalitik aktivitesi incelendiğinde; metilen mavisinde 5 dakikada %98, rodamin B 5 dakikada %94 fotokatalitik bozunma gözlemlenirken, metilen turuncusu ve kongo kırmızısı boyalarında 30 dakika sonunda hiçbir bozunma gözlemlenememiştir (Han ve ark., 2014).

Das ve arkadaşları, kesişen nanoyaprakların birleşmesi ile δ-MnO_2 çiçekli nanoyapısı başarılı bir şekilde kil nanotüplerinin üzerinde reaksiyon şartlarını ayarlayarak sentezlenmiştir. Sentezlenen bu nanoyapı metilen mavisi ve eosin sarısı gibi organik boyaların güneş ışığı ve UV ışık altında fotokatalitik bozunma performansları çalışılmıştır. Fotokatalitik aktivitelerin incelenmesi çalışmaları sonucunda, metilen mavisi boya çözeltisinde 60 dakikada görünür ışık altında %97, 120 dakikada UV ışık

altında %83 bozunma görünürken, Eosin sarısı boya çözeltisinde 90 dakikada görünür ışık altında %92 ve 120 dakikada UV ışık altında %76 bozunma performansı sergilediği tespit edilmiştir (Das ve ark., 2017).

Saravanan ve arkadaşları, termal dekompozisyon yöntemini kullanarak yeni ZnO/Mn_2O_3 nanokompozitini başarılı bir şekilde sentezlemiş ve sentezlenen nanokompozitin boyut, şekil ve yüzey alanları çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir. Elde edilen bu nanokompozitin fotokatalitik aktivitesi, metilen mavisi ve metil oranj boyaları ortamında görünür ışık altında incelenmiştir. Metilen mavisi 210 dakikada görünür ışık altında %95 fotokatalitik bozunma gösterirken, metil oranj 210 dakikada %90 fotokatalitik bozunma performansı sergilemiştir (Saravanan ve ark., 2014).

Haghjoo ve arkadaşları, mangan asetilaseton ve tetraetil ortosilikat başlatıcılarını kullanarak Mn_2O_3-SiO_2 nanokompozitini mikrodalga yöntemi ile sentezlemişlerdir. Bu çalışma kapsamında solvent türü, kalsinasyon sıcaklığı, mikrodalga gücü ve zamanı gibi parametreler üzerindeki değişimin nanopartikül boyutuna ve morfolojisine etkisini araştırmışlardır. Elde edilen nanokompozitin fotokatalitik aktivitesini, metilen violet, metilen mavisi, rodamin B ve metil oranj gibi boyaların UV ışık ortamında bozunma performansına göre değerlendirmişlerdir. Mn_2O_3-SiO_2 nanokompoziti 75 dakikada UV ışık ortamında metil violet boya çözeltisinde % 94.45, metilen mavisi boya çözeltisinde % 50.91, rodamin B boya çözeltisinde % 48 ve metil oranj boya çözeltisinde % 13 fotokatalitik bozunma performansı sergilemiştir (Haghjoo ve ark., 2017).

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Kimyasal Maddeler

Bu yüksek lisans çalışma kapsamında, MnO nanopartikülleri ilk defa etilendiamin tetraasetik asit (EDTA) kompleksleştirici ajanı ve NaOH çöktürücüsü kullanılarak, homojen çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. Bu sentezler esnasında kullanılan kimyasal maddeler herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmamıştır. Kullanılan kimyasal malzemeler şunlardır:

- Mangan asetat [$C_4H_6MnO_4$., Alfa Aesar, min % 98]
- Sodyum hidroksit [NaOH, Merck]
- EDTA [$C_{10}H_{16}N_2O_8$, Merck]
- Etil alkol [C_2H_5OH, Merck, min % 99]
- Metilen mavisi [MM, Merck]
- Rodamin B [RB, Merck]

Fotokatalitik bozunma çalışmalarında kullanılan Oksijen ve kalsinasyon işleminde kullanılan Argon gazları AR Oksijen LTD.ŞTİ.'den temin edilmiştir.

4.2. Deneysel Malzemeler

MnO nanopartiküllerinin sentezinde kullanılan ultra saf su Şekil 4.1.'da gösterilen Direct Q Milipore marka cihazdan sağlanmıştır.



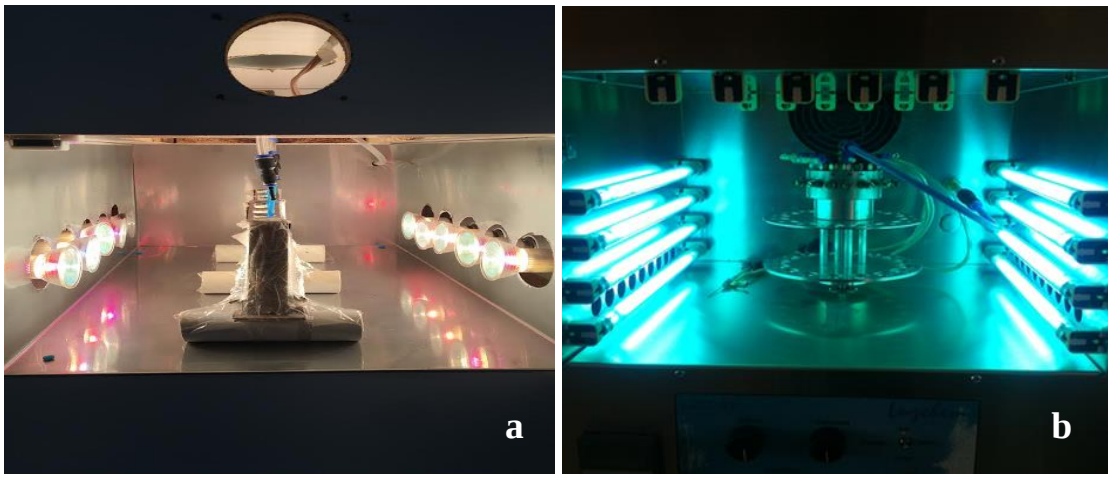
Şekil 4.1. Deneylerde kullanılan saf su cihazı.

MnO nanopartiküllerinin kurutma işlemi Şekil 4.2.a'daki Termal marka etüvde yapılmıştır. Şekil 4.2.b'deki MagmaTherm marka kalsinasyon fırınını kalsinasyon işlemleri için kullanılmıştır.



Şekil 4.2. a) Deneylerde kullanılan etüv ve b) kalsinasyon fırını.

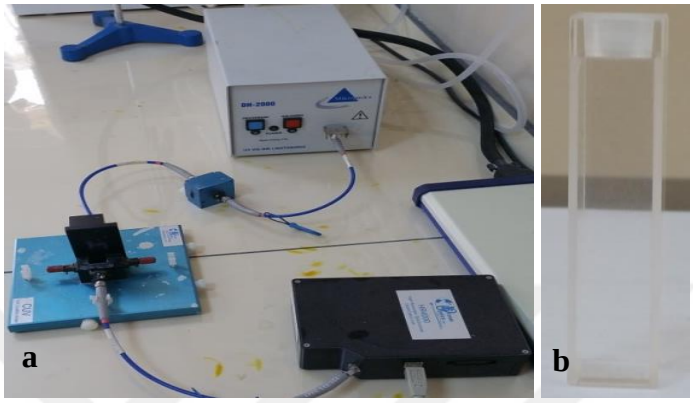
MnO nanopartiküllerinin, görünür ışık altındaki model bileşik olarak MM boyası kullanılarak fotokatalitik bozundurma çalışmaları Şekil 4.3a'daki özel olarak yaptırılmış olan görünür ışınlama kabini ve UV ışık altındaki fotokatalitik bozundurma çalışmaları ise Şekil 4.3b'deki Luzchem marka ışınlama kabini kullanılmıştır.



Şekil 4.3. Fotokatalitik bozundurma çalışmalarında kullanılan a) Görünür ışık, b) UV ışın fotorektörleri.

4.3. Kullanılan Cihazlar

Şekil 4.4.a'daki Ocean Optics marka HR 4000 model spektrofotometresi ve 1 cm ışık geçiş yoluna sahip kuartz küvet (Şekil 4.4.b) kullanılarak, MnO nanopartiküllerinin fotokatalitik bozunma ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 4.4. (a) Spektroelektrokimyasal çalışmalarda kullanılan spektrofotometre, (b) fotokatalitik bozunma ölçümünde kullanılan kuartz küvet.

MnO nanopartiküllerinin yapılarını incelemek ve yapıdaki değişimleri (bağ oluşumu veya kaybolması) gözlemlemek amacıyla Şekil 4.65'deki Perkin Elmer model FT-IR spektrofotometre kullanılmıştır.



Şekil 4.5. Deney sonuçlarını analiz etmede kullanılan FTIR spektrofotometresi.

MnO nanopartiküllerinin termal kararlılığı, diferansiyel taramalı kalorimetri yöntemi (DSC) kullanılarak belirlenmiştir ve bu analiz için Şekil 4.6.'daki Perkin Elmer 4000 marka cihaz kullanılmıştır.



Şekil 4.6. Deney sonuçlarını analiz etmede kullanılan DSC cihazı.

MnO nanopartiküllerinin; yüzey özelliklerinin incelenmesi için SPECS EA 300 marka X-Işını difraktometresi (XRD), yüzey morfolojileri FEI Quanta 250 FEG marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Jeol 2100F marka geçirimli elektron mikroskobu (TEM) cihazları kullanılmıştır. Bu analizler, Orta Doğu Teknik Üniversitesi merkez laboratuvarında bulunan cihazlar kullanılarak hizmet alımı yoluyla gerçekleştirilmişlerdir.

4.4. Karakterizasyon Yöntemleri

MnO nanopartiküllerin spektroskopik karakterizasyonları; XRD, DRS ve FT-IR yöntemleri kullanılarak, termal karakterizasyonu DSC yöntemi kullanılarak, morfolojik incelemeler için SEM ve TEM yöntemleri kullanarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, elde edilen MnO nanopartiküllerinin fotokatalitik aktivitesinin değerlendirilmesi için UV-Vis absorbsiyon spektrometresi kullanılmıştır.

4.4.1. UV-Vis. absorbsiyon spektroskopisi

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopinde, bir ışının bir örnek içerisinden geçtikten veya bir örneğin yüzeyinden yansıtıldıktan sonra ışının şiddetindeki azalma tespit edilmektedir. Işığın şiddetinin azalması, malzeme tarafından absorplamanın gerçekleştirildiği anlamına gelmektedir (ODTÜ1, 2017). Bu spektroskopi yönteminde fotomültipler dedektör, 200 nm'den 800 nm'e kadar ışık kaynağı dalga boyunu algılayabilmektedir ve ışık kaynağı olarak da tungsten ve deteryum lambalar kullanılmaktadır. Bu yöntemde, kuartz küvetin içerisinde bulunan ve

derişimi bilinmeyen numune üzerine ışık kaynağı tarafından ışın düşürülür ve numunenin absorbans değeri belirlenir. Bu şekilde belirli periyotlarla absorbans şiddetleri okunarak derişimdeki azalma oranları belirlenebilmektedir.

4.4.2. X-ışını difraksiyon spektroskopisi (XRD)

XRD analizi, UV ışınından daha yüksek enerjili, gama ışınından daha düşük enerjili bir ışın olan X ışınının kullanılmasıyla yapılan ve katı maddelerin tanımlanmasında ve kristal yapıların belirlenmesinde kullanılan bir karakterizasyon tekniğidir. Cihazın çalışma prensibi, katı numuneye X-ışınının gönderilerek kırılma ve dağılma verilerinin toplanmasına dayanır. Gönderilen ışın, düzenli olarak dizilmiş atomlardan oluşan katı numuneyle karşılaştığı zaman kırınım gerçekleşir. Katıyı oluşturan atomik düzenlenme ya dalgayı dağıtma kapasitesine sahiptir ya da dalgaboyunun büyüklüğüne denk gelecek kadar boşluklara sahiptir. X-ışınlarının dalga boyu (λ), katıların sahip oldukları düzlemler arası boşluklara denk gelecek kadar kısadır. Farklı atomik düzenlenmelere sahip katılar ışını farklı açıyla ve şiddetle kırarlar. X-ışınları katıya çarptığı zaman, kırılarak birim hücre içinde düzenli bir biçimde dizilmiş atomlar tarafından "Bragg Bentano" yansıma şartını sağlayan belirli doğrultulara yönlenirler. Katı numuneye çarpan ve yansıyan ışın "Bragg" açısı adı verilen belirli bir θ açısına sahiptir. Bragg yasasına ($n\lambda = 2d\sin\theta$) göre, X-ışnlarının sahip olduğu dalga boyu, atomik düzenlenmeler arasındaki boşluklar ve yansıma açısı ile bir ilişki içerisindedir.

Cihazda gonyometre merkezine yerleştirilmiş, paralel X-ışınları üreten bir kollimatör bulunmaktadır. Cihazın çalışma prensibine göre gonyometrenin döndürülmesiyle belirli yansıma açıları ayarlanır ve istenilen dalga boyundaki X-ışını kristal üzerine düşürülür. Kristal üzerine gelen X-ışınları Bragg yasasına uyarak dalga boylarına göre farklı fakat belirli açılarla yansırlar. Bir kristalin kırınım diyagamı, belirli Bragg açılarından yansıyan X-ışınlarının oluşturduğu tepeleri (pikleri) içerir. Elde edilen bu diyagamlardan pik pozisyonlarına göre hangi fazların mevcut olabileceği, pik yüksekliklerinden fazların derişimi ve pik genişliklerinden de kristalit boyutu hesaplanabilir. Kristalit boyut, Scherer denklemi ($t = C\lambda / B\cos\theta$) kullanılarak hesaplanır. Burada λ, X-ışınının dalga boyu olup birimi angström (A°)"dür. B, 100"lük pik için yarı yükseklikteki küresel çizgi genişliği (FWHM); θ, Bragg açısı ya da

yansıma açısı; C kristalit şekle göre değişen bir faktör ve t ise kristalit boyut olup birimi angström (A°)'dür (Kambur, 2010).

4.4.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)

FTIR analizleri, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikrodalga bölgesi ve 4000-400 cm-1 dalga boyları arasında yer alan Infrared bölgesini içermektedir. Yapının aydınlatılmasında kullanılan infrared ışınlarının enerjisi, moleküllerin içerdiği bağları bozacak kadar kuvvetli değildir. Elektronik uyarma yapamazlar ancak atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşim genliklerini artırırlar.

FTIR analizi bileşikte bulunan bağların ve gerilmelerin belirlenmesi amacıyla yapılır ve dalga boyunun bir fonksiyonu olarak elde edilen sonuçlar infrared spektrumu olarak adlandırılır ve her bileşiğin infrared spektrumu farklıdır. Spektrumların oluşumu, infrared ışınının moleküler vibrasyonel geçişi sırasında absorpsiyon bantlarının üretilmesi esasına dayanır. Infrared ışınının moleküle absorplanma şiddeti, foton enerjisinin moleküle transferine bağlıdır. Seçme kuralına göre absorpsiyon, moleküler vibrasyonun dipol momentinde değişime neden olduğunda gerçekleşir. Yani dönen molekülün infrared radyasyonunu absorplaması için sürekli dipol momente sahip olması gerekmektedir. FTIR yönteminin uygulanmasıyla yapısal analizler yapılabilmektedir (Kambur, 2010).

4.4.4. Diffüz reflektans spektroskopisi (DRS)

Difüz reflektans spektroskopisi UV bölgeden IR bölgeye kadar katı-toz numunelere kolaylıkla uygulanabilmektedir. Aynı zamanda, ince film numuneleride karakterize etmek için de uygun bir yöntemdir. DRS'de örnek hazırlamak için herhangi bir standart yöntem yoktur. İyice öğütülmüş standart ya da numune kaba yerleştirilir ve ölçüm alınır. Bu cihazda numune üzerine yönlendiren ışığı, malzemenin absorblaması ve saçılması sonucu oluşan ışığın toplanarak kantitatif veriye dönüştürülmesiyle yarı iletkenlerin bant boşluğu enerjisinin hesaplanmasında bu yöntem kullanılmaktadır (Yiğit, 2015).

4.4.5. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), bir materyalin ısı kapasitesinin (Cp), ısı vasıtasıyla nasıl değiştirildiğini anlamamız için yapılan termal analiz tekniğidir. Diferansiyel tarama kalorimetresinde gafikler, numune ve referans arasındaki ısı farkının sıcaklığa karşı çizilmesiyle elde edilir. Gafiklerde görülen piklerin altında kalan alanlar reaksiyon esnasında numune tarafından verilen ya da alınan ısıyla, piklerin yükseklikleri de reaksiyonun gerçekleşme hızıyla orantılıdır. Kütlesi bilinen numune, ısıtılması ya da soğutulmasıyla ısı kapasitesindeki değişikle ısı akışındaki değişikliklerin izlenilmesiyle elde edilir. Bu şekilde erime, 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 (Skoog, 2013).

4.4.6. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümlerinin temel prensibi çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması ve birincil elektron ışınları tarafından uyarılan yüzeyden yayılan ikincil elektronların ortaya çıkarılması ile yüzey şeklinin bir görüntüsünün oluşturulmasına dayanır. Elektron ışını örnek yüzeyine odaklanır ve örnek yüzeyini taramaya başlar. Işının örnek yüzeyini taramaya başlamasıyla yüzeyden yansıyan elektronlar örneğe göre birkaç yüz volt pozitif voltajda tutulan anot ile toplanır. Toplayıcı anottaki akım yükseltilir ve katot ışın tüpündeki mikroskop ışını ile eş zamanlı olarak taranan elektron ışınlarını değiştirmek için kullanılır. Böylelikle, ışınları örnek üzerine gelir ve ışının pozisyonuna göre detektörler tarafından saptanan sinyaller ile bir şekil oluşturulur (Yiğit, 2015).

4.4.7. Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM)

Geçirimli Elektron Mikroskobu, görüntüleme ve kırınım tekniklerini birlikte kullanarak malzemelerin mikroyapısal incelemesini ve kristal yapılarının belirlenmesini birlikte sağlayabilen çok özel bir malzeme karakterizayon yöntemidir. Geçirimli elekron mikroskobunda, ince bir katı numune (200 nm den küçük) yüksek monoenerjili elektronlarla bombardımana tutulur. Bu elektronların enerji seviyelerine bağlı olarak

numuneden geçerler veya kırınıma uğrarlar ve kırınıma uğrayan elektronlar difraksiyon deseni oluşturularak malzemenin atomik yapısı hakkında bilgi verirler. Numuneden geçen elektronlar ise malzeme içindeki atomları ile etkileşime bağlı olarak hem atomik yapı hem de malzeme hakkında bilgi verirler (ODTÜ2, 2017).

4.5. MnO Nanopartiküllerinin Sentezi

Bu tez çalışması kapsamında MnO nanopartikülleri, etilendiamin tetraasetik asit (EDTA) kompleksleştiricisi kullanılarak, kimyasal homojen çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. En yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip MnO nanopartikülleri belirlemek için sentez parametreleri olarak;

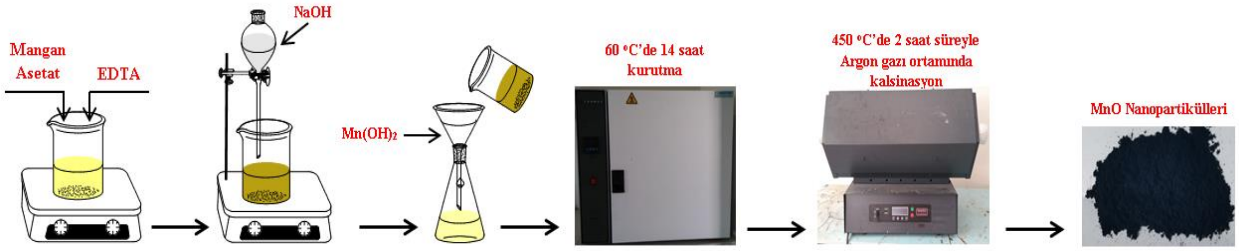
- EDTA/Mangan asetat oranı,
- NaOH/Mangan asetat oranı,
- Kalsinasyon süresi,
- Kalsinasyon sıcaklığı,

ve işletme parametreleri olarak;

- Fotokatalizör miktarı,
- Fotokatalizör tekrar kullanım çalışmaları yapılmıştır.

Farklı koşullarda sentezlenen MnO nanopartiküllerinin fotokatalitik aktiviteleri incelenerek karar verilen optimum sentez prosedürü aşağıda açıklanmıştır.

2 g mangan asetat 25 ml ultra saf su içerisinde çözülmüştür ve ardından çözeltinin içerisine 1 gam EDTA eklenerek kompleks yapı oluşturulmuştur. 0.4 g NaOH 25 ml saf su içerisinde çözülmüş ve karışımın üzerine damla damla ilave edilmiştir. Elde edilen karışım, manyetik karıştırıcı ile 1 saat boyunca karıştırılmıştır. 1 saatin sonunda elde edilen karışım, mavi bant süzgeç kağıdı kullanılarak süzülmüştür. Daha sonra, elde edilen $Mn(OH)_2$ keki etil alkol ve saf su ile defalarca yıkanmış ve etüvde 14 saat 60 ºC'de kurutulmuştur. Ardından, argon gazı ortamda 450 ºC'de 2 saat kalsine edilmiştir. MnO nanopartiküllerinin sentez basamakları Şekil 4.7'de gösterildiği gibidir.



Şekil 4.7. MnO nanopartiküllerinin sentezi.

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

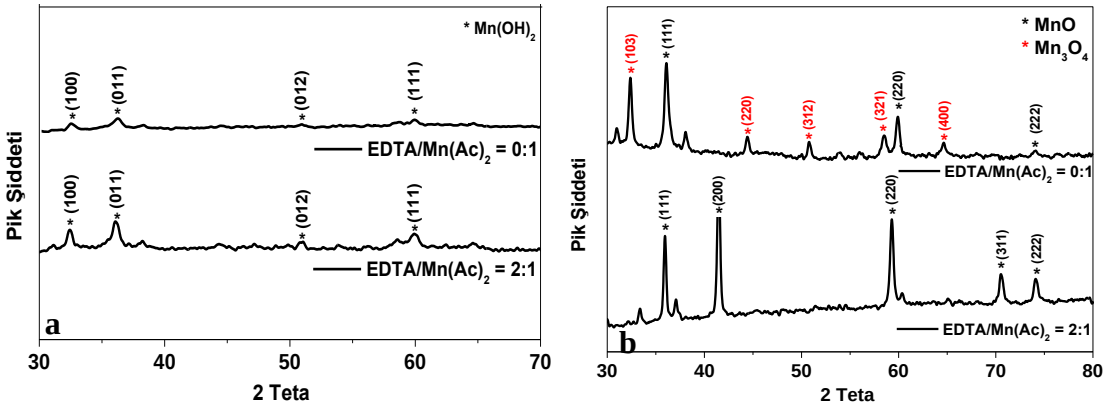
5.1. MnO Nanopartiküllerinin Karakterizasyonu

MnO nanopartikülleri, etilendiamin tetraasetik asit (EDTA) kompleksleştiricisi ve NaOH çöktürücüsü kullanılarak, kimyasal homojen çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. Öncelikle sentez ortamında mangan asetat($Mn(Ac)_2$) miktarı sabit tutularak EDTA/$Mn(Ac)_2$ oranları 0:1, 1:1, 2:1, 3:1 ve 4:1 olacak şekilde sentezlenmiş ve fotokatalitik aktivitesi en yüksek olan sentez(2:1) oranı temel alınarak diğer parametreler değiştirilmeye devam edilmiştir. Ardından, sentez ortamında yine $Mn(Ac)_2$ sabit tutularak NaOH/$Mn(Ac)_2$ oranları 1:1, 1.2:1 ve 1.5 olacak şekilde sentezlenmiştir ve fotokatalitik aktivitesi en yüksek olan sentez(1.2:1) oranı üzerinden kalsinasyon sıcaklığı ve kalsinasyon sürelerindeki değişimin fotokatalitik aktiviteye etkileri üzerinde çalışmalara devam edilmiştir. Kalsinasyon süresi 2 saat ve sıcaklığı ise 450 ^{o}C olarak belirlenmiştir. Sentez parametrelerinin optimizasyonunun ardından işletme parametrelerinin (Fotokatalizör miktarı ve tekrar kullanılabilirlik) fotokatalitik aktiviteye etkisi incelenmiştir. En yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip MnO nanopartiküllerini belirlemek için farklı koşullarda sentezlenen bütün katalizörlerin fotokatalitik aktiviteleri, model bileşik olarak seçilen MM boya çözeltisinde (1.10^{-5} M) ve görünür ışık altında fotokatalitik bozunma sonuçlarına göre kıyaslanmıştır. Sentezlenen MnO nanopartiküllerin karakterizasyonu;

- X-Işını Difraktometrisi (XRD),
- Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR),
- Diffüz Reflektans Spektroskopisi (DRS),
- Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC),
- Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM),
- Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) yöntemleri kullanılarak yapılmıştır.

5.1.1. MnO nanopartiküllerinin spektroskopik karakterizasyonu

Kimyasal homojen çöktürme yöntemiyle elde edilen mangan hidroksit ve bu mangan hidroksitlerin kalsinasyonu ile elde edilen MnO nanopartiküllerinin kristal yapı analizi, XRD yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen mangan hidroksit ve MnO nanopartiküllerine ait XRD sonuçları Şekil 5.1a ve Şekil 5.1b'de verildiği gibidir.



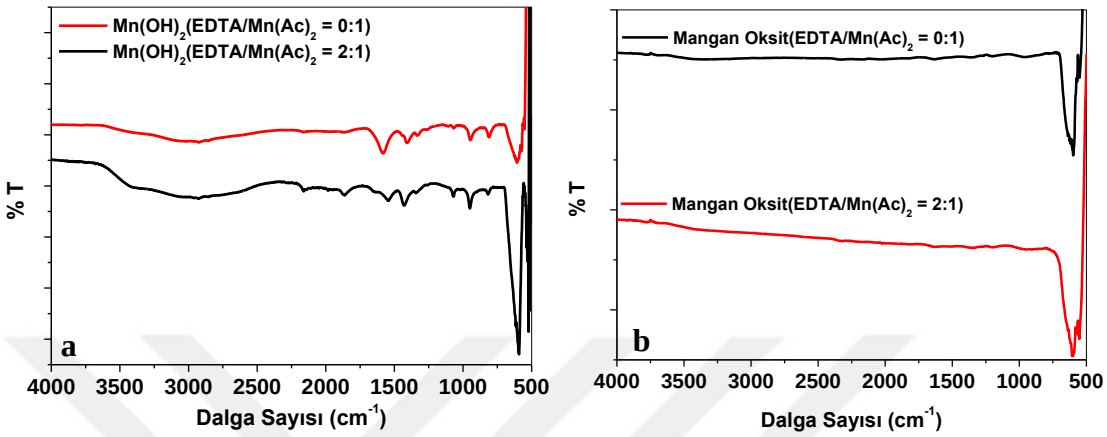
Şekil 5.1. Kalsinasyon yapılmadan önce a) Mangan hidroksit, Kalsinasyon yapıldıktan sonra b) MnO nanopartiküllerine ait XRD spektrumları.

Kimyasal homojen çöktürme yöntemi ile EDTA kompleksleştirici ajanı varlığında (EDTA/$Mn(Ac)_2$ = 2:1) ve yokluğunda (EDTA/$Mn(Ac)_2$ = 0:1), kalsinasyon işlemi uygulanmadan önce elde edilen malzemenin XRD spektrumları (Şekil 5.1a) incelendiğinde, kristal yapının $Mn(OH)_2$ partiküllerine ait olduğu anlaşılmaktadır. EDTA kompleksleştirici ajanı varlığında ve yokluğunda elde edilen iki partiküllerinde, hekzagonal formdaki (a=b≠c ve α=β= 90° ɣ=120°) $Mn(OH)_2$ (JCPDS No. 73-1603) partikülüne ait karakteristik (100), (001), (012) ve (111) düzlemler gözlenmiştir (Liu ve ark., 2013).

Kimyasal homojen çöktürme yöntemi ile EDTA kompleksleştirici ajanı varlığında(EDTA/$Mn(Ac)_2$ = 2:1) ve yokluğunda(EDTA/$Mn(Ac)_2$ = 0:1) oluşturulan mangan hidroksit yapısına kalsinasyon işlemi uygulandıktan sonra elde edilen MnO nanopartiküllerinin XRD spektrumları (Şekil 5.1b) incelendiğinde, kristal yapının MnO ve Mn_3O_4 nanopartiküllerine ait olduğu anlaşılmaktadır. EDTA kompleksleştirici ajanı varlığında elde edilen nanopartiküllerin, kübik formdaki(a=b=c=4.44000 Å ve α=β=ɣ=90°) MnO (JCPDS No. 07-0230) nanopartikülüne ait karakteristik (111), (200), (220), (222) ve (311) düzlemler gözlenmiş (Goldschmidt, 1926) ve EDTA kompleksleştirici ajanı yokluğunda elde edilen nanopartiküllerin ise kübik formdaki MnO ve tetragonal formdaki(a=b=5.76500 Å, c=9.442000 Å) Mn_3O_4 (JCPDS No. 01-80-0382) nanopartikülüne ait karakteristik (103), (220), (312), (321) ve (400) düzlemler gözlenmiş (Barakat ve ark., 2009; Dhaouadi, 2012).

Sentez ortamında EDTA/$Mn(Ac)_2$ oranları 0:1, 1:1, 2:1, 3:1 ve 4:1 olacak şekilde değiştirilerek, kimyasal homojen çöktürme yöntemiyle elde edilen mangan hidroksit partikülleri ve bu nanopartiküllerin 450 ^{0}C'de argon gazı ortamında 2 saat

kalsinasyon sonucunda sentezlenen MnO nanopartiküllerinin spektroskopik özelliklerini incelemek için FTIR yöntemi kullanılmıştır. Şekil 5.2a'da kimyasal homojen çöktürme işlemiyle elde edilen mangan hidroksit ve Şekil 5.2b'de ise kalsinasyon işlemiyle elde edilen MnO nanopartiküllerine ait FTIR spektrumları verilmiştir.



Şekil 5.2. EDTA/$Mn(Ac)_2$ oranları değiştirilerek sentezlenen a) Mangan hidroksit, b) MnO nanopartiküllerine ait FTIR spektrumları.

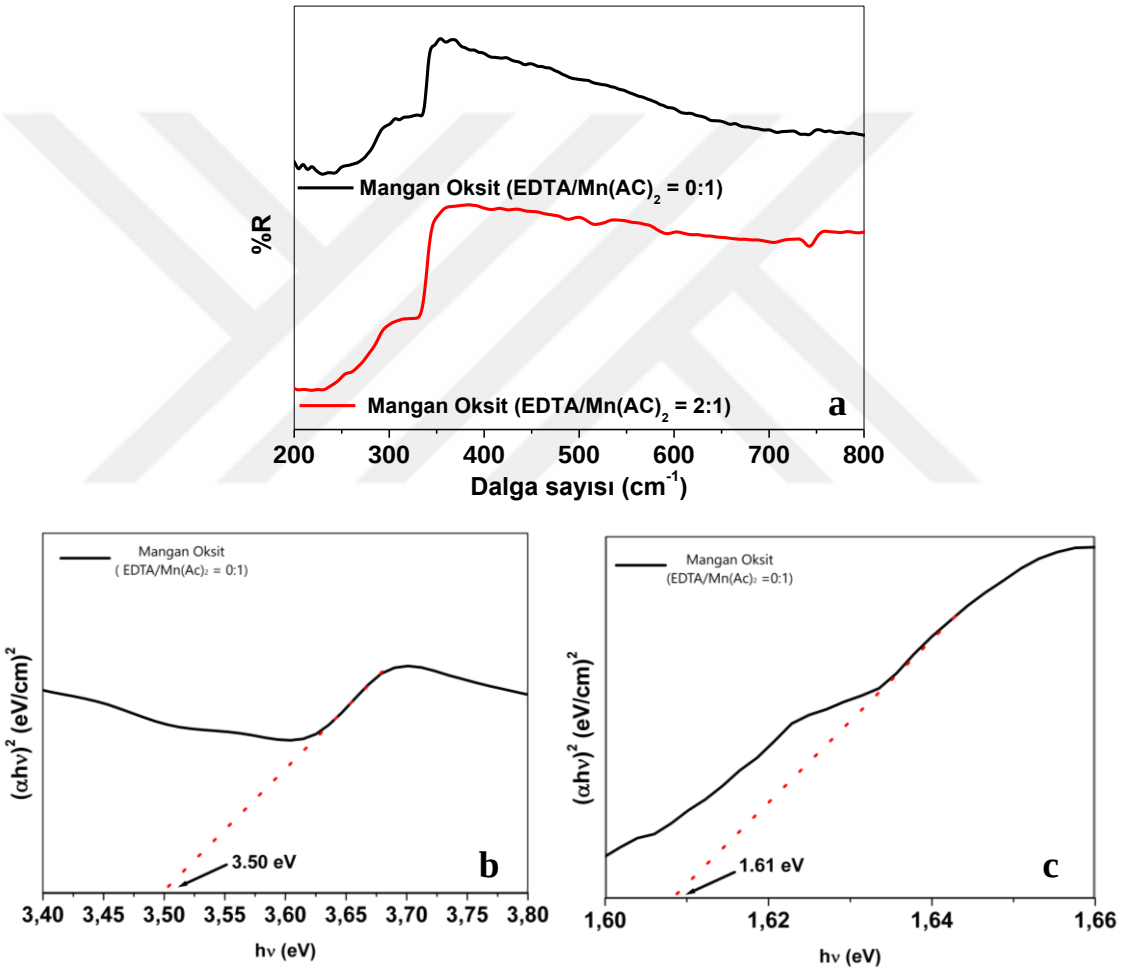
Şekil 5.2a'daki FTIR spektrumundaki piklerle literatürdeki $Mn(OH)_2$'in spesifik pikleriyle kıyaslanmış ve 524 cm^{-1}, 617 cm^{-1}, 1070 cm^{-1}, 1400 cm^{-1} ve 1620 cm^{-1} dalga sayısındaki absorbsiyon pikinin Mn-OH ve Mn-O (Wang ve Andrews, 2006; Anandan ve ark., 2014) yapılarını ifade etmekte ve 3356 cm^{-1} dalga sayısındaki absorbsiyon piki ise α ve β fazdaki hidroksil yapılarını ifade ettiği anlaşılmıştır (Tang ve ark., 2015). EDTA yokluğunda (EDTA/$Mn(Ac)_2$ = 0:1) ve varlığında (EDTA/$Mn(Ac)_2$ = 2:1) elde edilen $Mn(OH)_2$ nano yapıları birbiriyle kıyaslandığı zaman; sentez ortamında EDTA komplekleştirici ajanı olmadığında sadece 617 cm^{-1} dalga sayısında pik verirken, EDTA kompleksleştirici ajanı varlığında ise 617 cm^{-1} ve 524 cm^{-1} dalga sayılarında pik verdiği saptanmıştır.

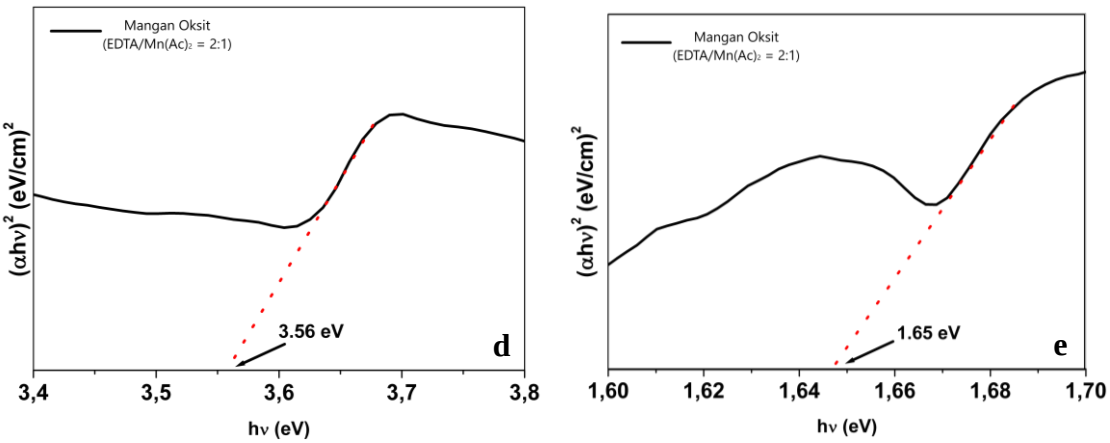
Şekil 5.2b'daki FTIR spektrumundaki piklerle literatürdeki MnO ve Mn_3O_4 spesifik pikleriyle kıyaslanmıştır. EDTA varlığında ve yokluğunda sentezlenen iki nanopartikül yapısı içinde FTIR spektrumu verilmiş ve spekturumlardaki 525 cm^{-1} ile 630 cm^{-1} dalga sayısındaki absorbsiyon piklerinin MnO nanopartiküllerine ve 614 cm^{-1} dalga sayısındaki absorbsiyon pikininde Mn_3O_4 nanopartikülüne ait olduğu belirlenmiştir (Baykal ve ark., 2007; Zheng ve ark., 2013; Amer ve ark., 2017).

EDTA kompleksleştirici ajanı varlığında (EDTA/$Mn(Ac)_2$ = 2:1) ve yokluğunda (EDTA/$Mn(Ac)_2$ = 0:1) sentezlenen MnO nanopartiküllerinin absorbsiyon spektrumları,

UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopi yöntemiyle incelenmiş elde edilen sonuçlar Şekil 5.3a'da verilmiştir. UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumlarından yola çıkılarak, $(\alpha h\nu)^2$-$h\nu$ gafikleri çizilmiş ve bant boşluğu(E_g) değerleri hesaplanmıştır (Şekil 5.3(b-e)). Elde edilen MnO nanopartiküllerinin E_g değerleri hesaplanmış ve nanopartiküllerin aktif oldukları dalga boyu değeri eşitlik 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\lambda = 1241/h\nu \qquad (5.1)$$



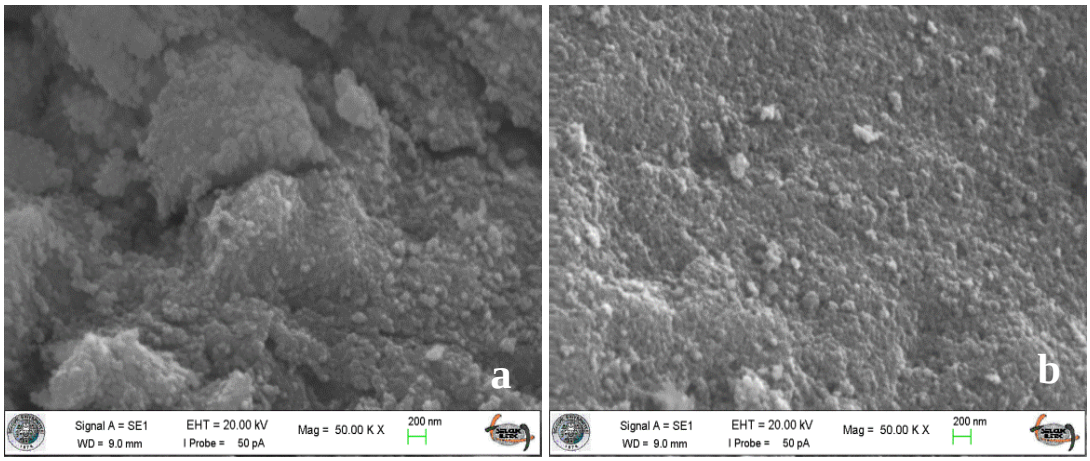


Şekil 5.3. a)EDTA varlığında ve yokluğunda sentezlenen MnO nanopartiküllerine ait DRS spektrumları; EDTA yokluğunda sentezlenen nanopartiküllerin b)UV bölgedeki, c)Görünür bölgedeki; EDTA varlığında sentezlenen nanopartiküllerin d)UV bölgedeki, e)Görünür bölgedeki $(\alpha h\nu)^2$-$h\nu$ gafikleri.

EDTA/$Mn(Ac)_2$ oranları 0:1 ve 2:1 olarak sentezlenen MnO nanopartiküllerinin, UV-Görünür bölge spektrumları incelendiğinde yaklaşık benzer spektrumlara sahip oldukları saptanmıştır. Her iki MnO nanopartikülleri de bir adet UV bölgede ve bir adet ise görünür bölgede absorbsiyon bandına sahiptir. Şekil 5.3(b-e) gafiklerinde görüldüğü gibi EDTA/$Mn(Ac)_2$ oranı 0:1 olarak sentezlenen MnO nanopartiküllerinin UV bölgedeki E_g değeri 3.50 eV ve görünür bölgedeki E_g değeri 1.61 eV, EDTA/$Mn(Ac)_2$ oranı 2:1 olarak sentezlenen MnO nanopartiküllerinin UV bölgedeki E_g değeri 3.56 eV ve görünür bölgedeki E_g değeri ise 1.65 eV olarak hesaplanmıştır. MnO nanopartiküllerinin bant boşluğu değerleri literatürdeki çalışmalarla uyum sağladığı ve hem görünür bölgede hem de UV bölgede aktif olduğu tespit edilmiştir (Jakobus, 2011; Kanan ve Carter, 2012).

5.1.2. MnO nanopartiküllerinin morfolojik karakterizasyonu

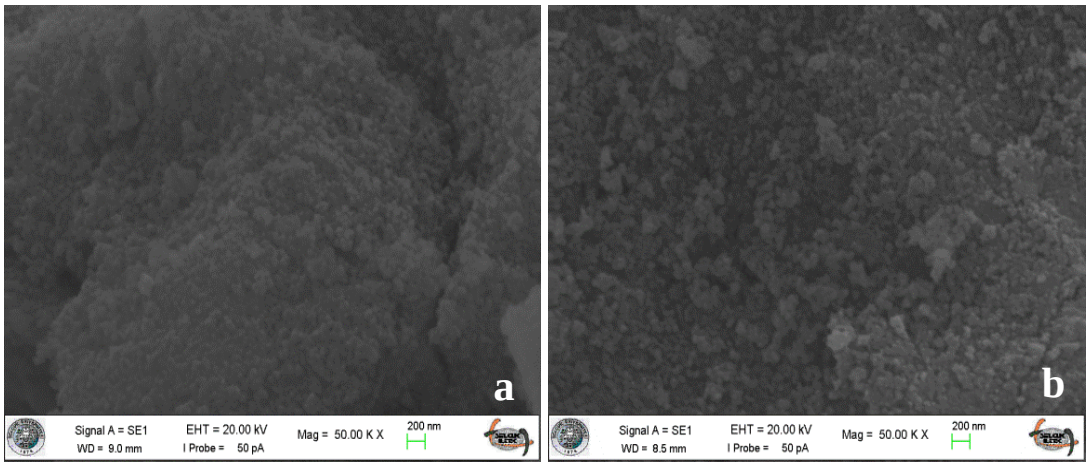
EDTA kompleksleştirici ajanı varlığında (EDTA/$Mn(Ac)_2$ oranı 2:1) ve yokluğunda (EDTA/$Mn(Ac)_2$ oranı 0:1) sentezlenen Mangan hidroksit nanopartiküllerinin morfolojik yapısının incelemek için SEM yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen SEM fotoğrafları Şekil 5.4(a-b)'de görüldüğü gibidir.

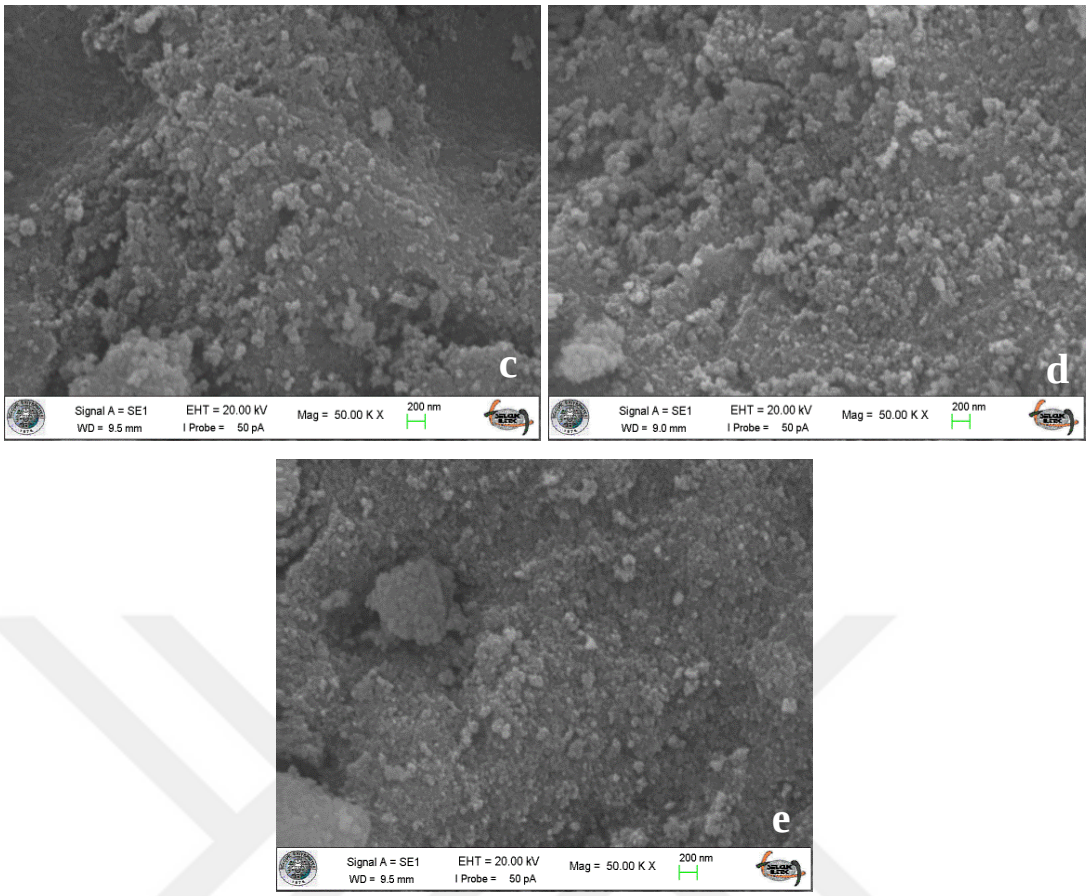


Şekil 5.4. EDTA kompleksleştirici ajanı a) yokluğunda ve b) varlığında sentezlenen kalsinasyon öncesi $Mn(OH)_2$ partiküllerine ait SEM fotoğrafları.

Şekil 5.4a'da EDTA kompleksleştirici ajanı kullanılmadan elde edilen mangan hidroksit nanopartikülleri görüntülenirken Şekil 5.4b'de EDTA kullanılarak elde edilen mangon hidroksit yapıları arasında belirgin farklılıklar oluştuğu ve EDTA kompleksticisinin eklenmesiyle elde edilen yapının daha homojen olduğu görülmüştür.

EDTA/$Mn(Ac)_2$ sentez oranları 0:1, 1:1, 2:1, 3:1 ve 4:1 olarak sentezlenen MnO nanopartiküllerinin morfolojik yapısını incelemek için SEM yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen SEM fotoğrafları Şekil 5.5(a-e)'de görüldüğü gibidir.

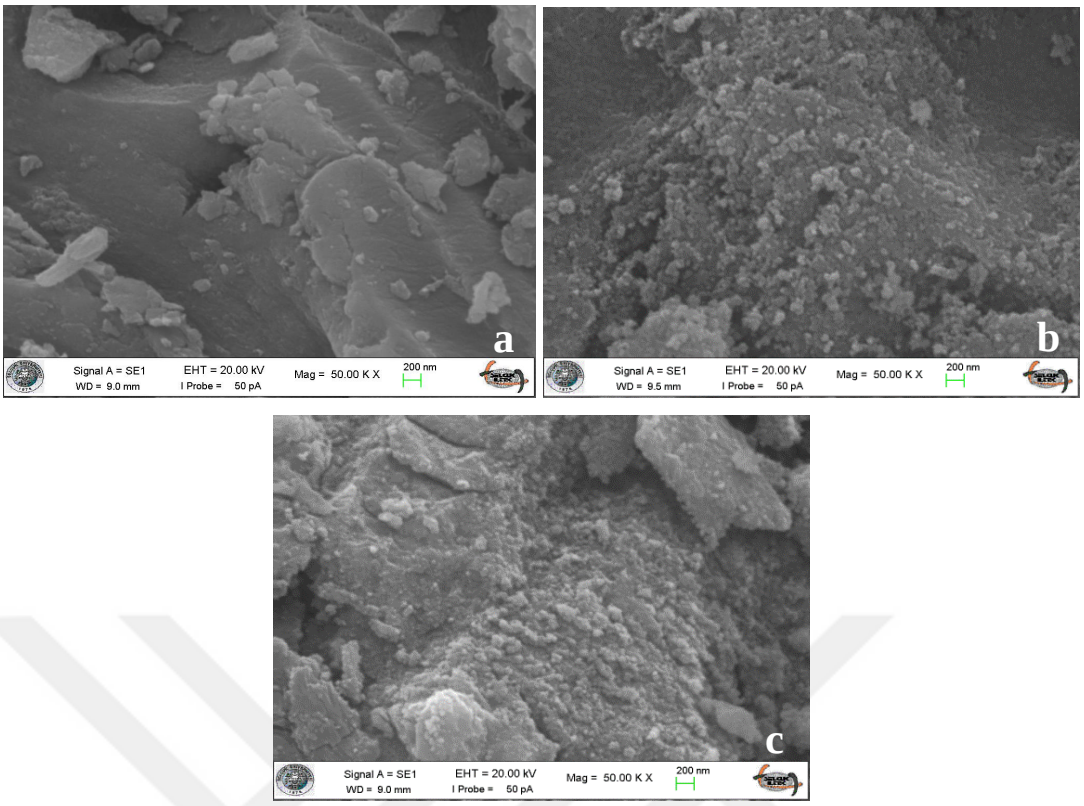




Şekil 5.5. EDTA/$Mn(Ac)_2$ oranları a) 0:1, b) 1:1 c) 2:1, d) 3:1 ve e) 4:1 olarak sentezlenen kalsinasyon sonrası MnO nanopartiküllerine ait SEM fotoğrafları.

Şekil 5.5(a-e) aralığındaki SEM fotoğrafları incelendiğinde, EDTA kompleksleştirici reaktifin sentez ortamındaki miktarının değişmesi ile morfolojik yapının da değiştiği görülmektedir.

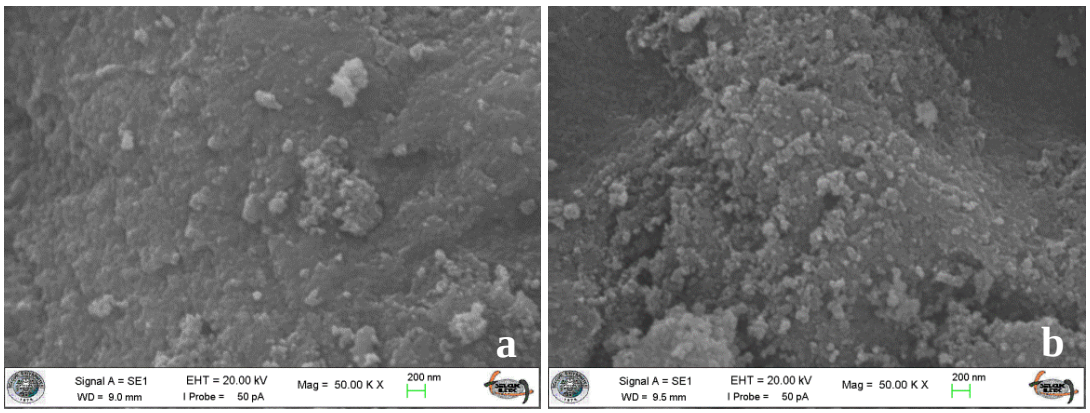
EDTA komplekleştirici reaktifinin morfolojik yapıya etkisinin incelenmesinin ardından, NaOH çöktürücüsünün morfolojik yapıya etkisini incelemek için NaOH/$Mn(Ac)_2$ sentez oranları 1:1, 1.2:1 ve 1.5:1 olacak şekilde MnO nanopartikülleri sentezlenmiş ve bu nanopatiküllerin morfolojik yapısını incelemek için SEM yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen SEM fotoğrafları Şekil 5.6(a-c)'da görüldüğü gibidir.

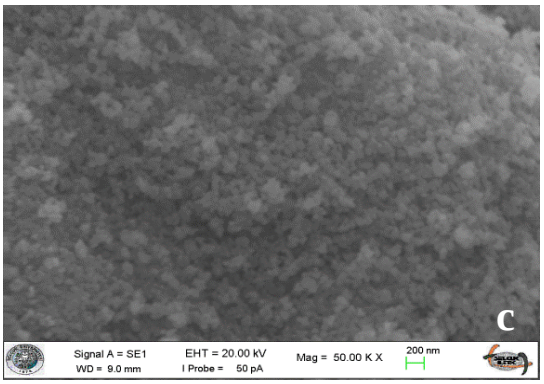


Şekil 5.6. NaOH/$Mn(Ac)_2$ oranları a) 1:1, b) 1.2:1 ve c) 1.5:1 olarak sentezlenen kalsinasyon sonrası MnO nanopartiküllerine ait SEM fotoğrafları.

Şekil 5.6(a-c) aralığındaki SEM fotoğrafları incelendiğinde, NaOH/$Mn(Ac)_2$ oranları 1:1, 1.2:1 ve 1.5:1 olacak şekilde sentezlenen MnO nanopartiküllerinin morfolojik yapısının NaOH çöktürücüsü miktarının değişmesiyle birlikte değiştiği görülmektedir.

Sentezlenen mangan hidroksit nanopartiküllerinin; 300 ^{0}C, 450 ^{0}C ve 600 ^{0}C olarak kalsinasyon sıcaklıkları değiştirilmiş ve elde edilen MnO nanopartiküllerinin morfolojik yapısını incelemek için SEM yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen SEM fotoğrafları Şekil 5.7(a-c)'de görüldüğü gibidir.

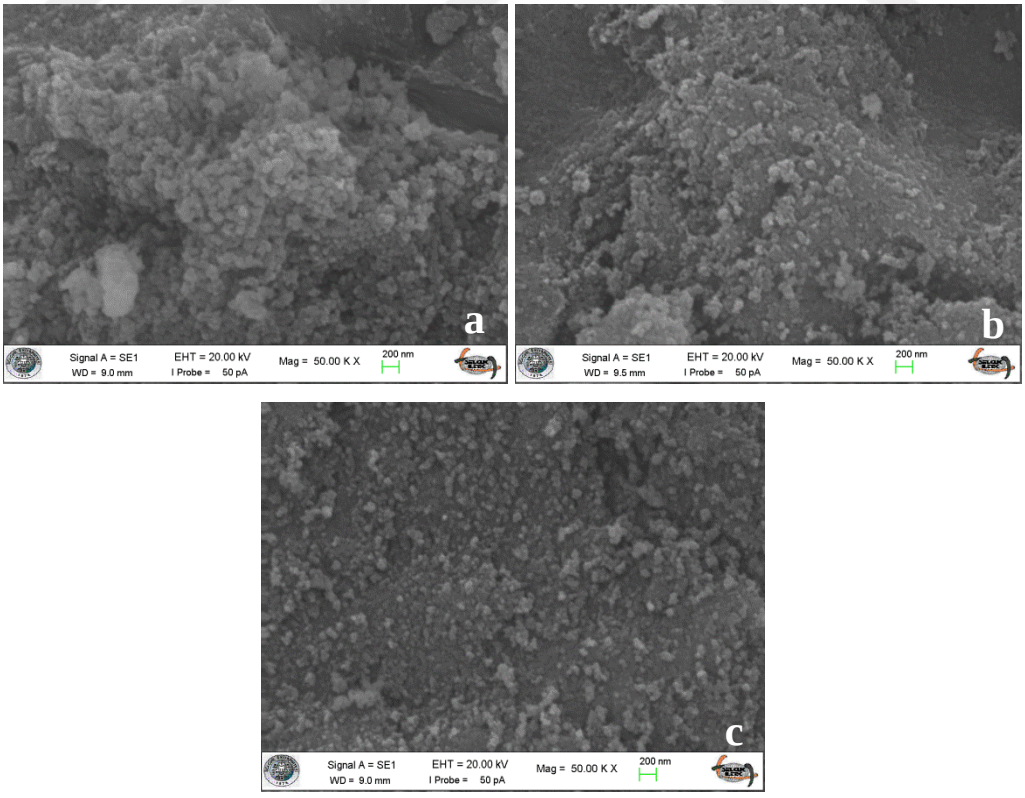




Şekil 5.7. a) 300 ^{0}C, b) 450 ^{0}C ve c) 600 ^{0}C kalsinasyon sıcaklığında sentezlenen MnO nanopartiküllerine ait SEM fotoğrafları.

Şekil 5.7(a-c) aralığındaki SEM fotoğrafları incelendiğinde, sentezlenen mangan hidroksit nanopartiküllerinin kalsinasyon sıcaklığı arttıkça morfolojik yapının daha homojen dağılım gösterdiği görülmektedir.

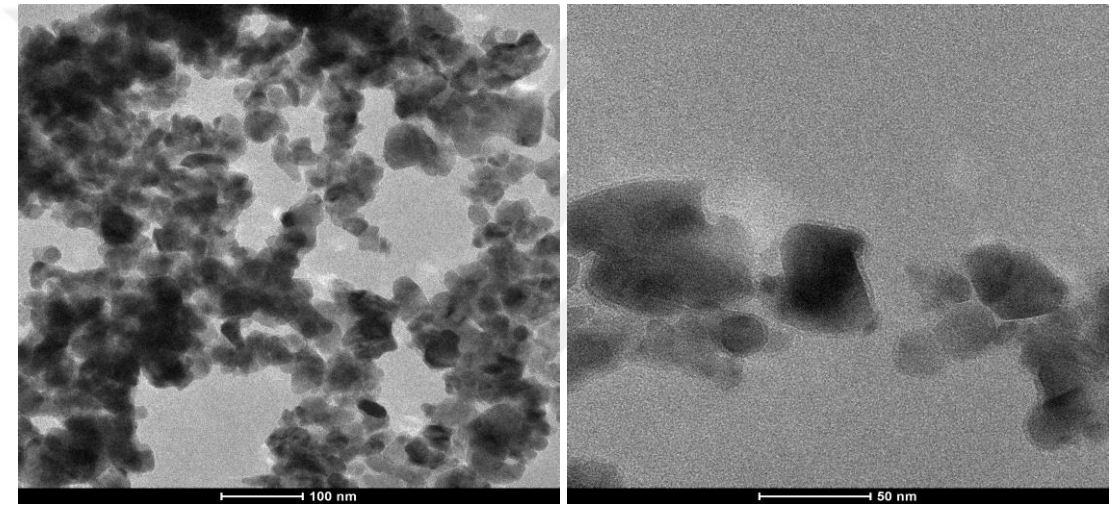
Sentezlenen mangan hidroksit nanopartiküllerinin; 1 saat, 2 saat ve 3 saat olarak kalsinasyon süresi değiştirilmiş ve elde edilen MnO nanopartiküllerinin morfolojik yapısını incelemek için SEM yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen SEM fotoğrafları Şekil 5.8(a-c)'de görüldüğü gibidir.



Şekil 5.8. a) 1 saat, b) 2 saat ve c) 3 saat kalsinasyon işlemiyle elde edilen MnO nanopartiküllerine ait SEM fotoğrafları.

Şekil 5.8(a-c) aralığındaki SEM fotoğrafları incelendiğinde, sentezlenen mangan hidroksit nanopartiküllerinin 450 ^{0}C kalsinasyon sıcaklığında kalsinasyon süresi artmasıyla birlikte morfolojik yapıdaki homojen dağılımında arttığı görülmektedir.

Fotokatalitik aktivitesi yüksek MnO nanopartikülleri sentezlenmesi için yapılan sentez şartlarının optimizasyonu çalışmalarının sonucunda; sentez ortamında EDTA/$Mn(Ac)_2$ oranı 2:1 ve NaOH/$Mn(Ac)_2$ oranı 1.2:1 olacak şekilde sentezlenen mangan hidroksit nanopartikülleri, inert argon gazı ortamında 450 ^{0}C'de 2 saat süreyle kalsine edilerek MnO nanopartikülleri elde edilmiştir ve bu nanopartiküllerin morfolojik yapısını incelemek için TEM yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen TEM fotoğrafları Şekil 5.9(a-b)'de görüldüğü gibidir.



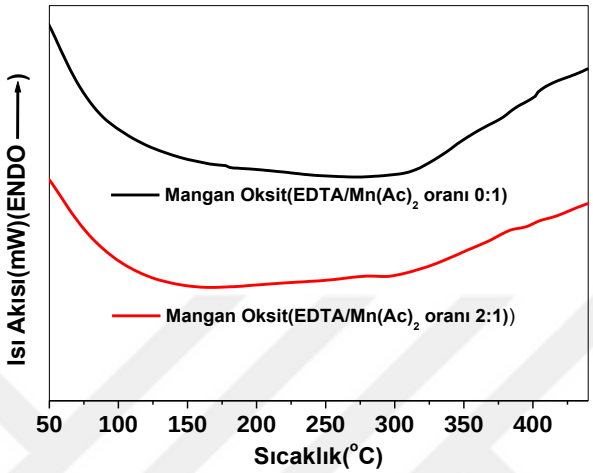
Şekil 5.9. MnO nanopartikülünün farklı büyütmelerdeki TEM fotoğrafları.

Şekil 5.9(a-b)'de MnO nanopartiküllerine ait farklı büyütme oranlarında kaydedilmiş olan TEM fotoğrafları görülmektedir. MnO nanopartikülünün TEM fotoğrafından da açıkça görüleceği gibi MnO farklı büyüklüklerde ve farklı şekillerde nanopartiküllerden meydana geldiği görülmektedir. Sentezlenen MnO nanopartiküllerinin boyutları 20 nm ile 50 nm arasında değiştiği görülmektedir.

5.1.3. MnO nanopartiküllerinin termal karakterizasyonu

EDTA kompleksleştirici ajanı varlığında(EDTA/$Mn(Ac)_2$ oranı 2:1) ve yokluğunda(EDTA/$Mn(Ac)_2$ oranı 0:1) sentezlenen MnO nanopartikülleri 30 ile 450 °C arasında 20°C/dk ısıtma hızı ile N_2 gazı ortamında ısıtılarak termal davranışları DSC

yöntemiyle incelenmiştir. Elde edilen diferansiyel taramalı kalorimetri eğri sonuçları Şekil 5.10'da verildiği gibidir. Parametrelerdeki değişimlerin MnO nanopartiküllerinin termal kararlılığında ve spektrumlarında çok belirgin değişimlere sebebiyet vermemesinden dolayı sadece EDTA komplekleştirici reaktifi varlığında ve yokluğunda sentezlenen MnO nanopartiküllerin DSC spektrumları verilmiştir.



Şekil 5.10. EDTA varlığında(EDTA/$Mn(Ac)_2$ oranı 2:1) ve yokluğunda(EDTA/$Mn(Ac)_2$ oranı 0:1) sentezlenen MnO nanopartiküllerine ait DSC spektrumları.

Şekil 5.10'daki MnO nanopartiküllerinin diferansiyel taramalı kalorimetre eğrileri incelendiğinde, her iki sonuçta da birbirine çok benzer pikler gösterdiği saptanmış ve elde edilen nanopartiküllerin 450 ^{0}C'ye kadar yapılarında herhangi bir bozunma olmadığı ve termal kararlılıklarının yüksek olduğu tespit edilmiştir.

5.2. MnO Nanopartiküllerinin Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi

MnO nanopartikülleri, etilendiamin tetraasetik asit (EDTA) kompleksleştiricisi ve NaOH çöktürücüsü kullanılarak, kimyasal homojen çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. En yüksek aktiviteye sahip MnO nanopartiküllerini belirlemek için sentez parametreleri olarak;

- EDTA/Mangan asetat oranı,
- NaOH/Mangan asetat oranı,
- Kalsinasyon sıcaklığı,
- Kalsinasyon süresi,

İşletme parametreleri;

- MnO nanopartikül madde miktarı,

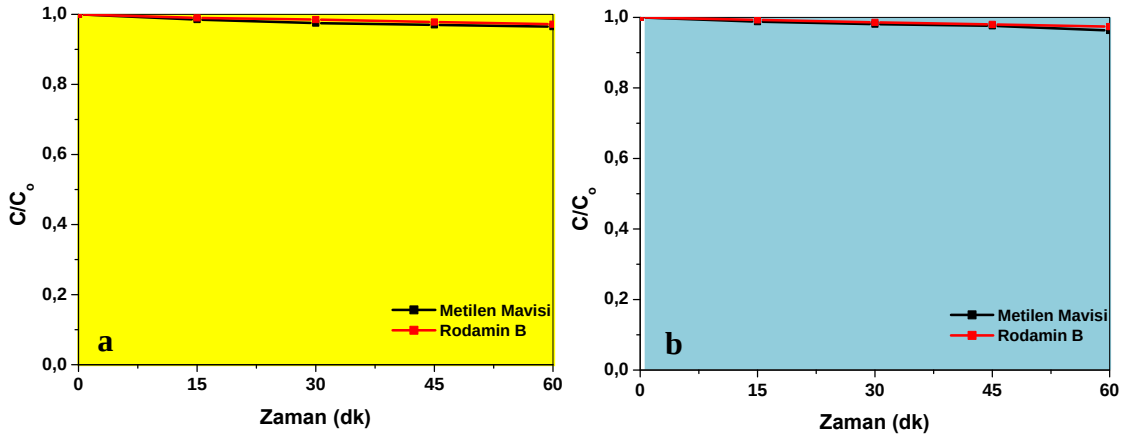
- MnO nanopartikül tekrar kullanım üzerinde çalışılmıştır.

Sentezlenen MnO nanopartiküllerinin fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesi için MM ve RB boya çözeltileri (1.10-5 M) hazırlanmıştır. Sentez parametrelerinin optimizasyon çalışmalarında MM boyası kullanılmış, sentez şartlarının optimizasyonu tamamlandıktan sonra fotokatalitik aktivitesi en yüksek olan MnO nanopartiküllerinin bir de RB boyasındaki fotokatalitik aktivitesi çalışılmıştır. İlk etapta, kuartz tüplere boya çözeltisi ve 0.4 mg/ml MnO nanopartikülleri ilave edilmiş ve 30 dakika boyunca karanlık ortamda adsorpsiyon ve desorpsiyon dengesine gelmeleri beklenmiştir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon dengesine ulaştıktan sonra görünür veya UV foto-reaktöre yerleştirilmiş ve her 15 dakikalık sürelerde spektrofotometre cihazı kullanılarak, boya çözeltilerinin bozunma performansları takip edilmiş ve fotokatalitik %Bozunma değerleri Denklem 5.1 ve birinci dereceden reaksiyon modellemesiyle Denklem 5.2'deki kinetik eşitlik kullanılarak hız sabiti hesaplanmıştır.

$$\%\text{Bozunma}=(Co-Ct)/Co\times 100 \quad (5.1)$$

$$\ln(Ct / Co)= -k \times t \quad (5.2)$$

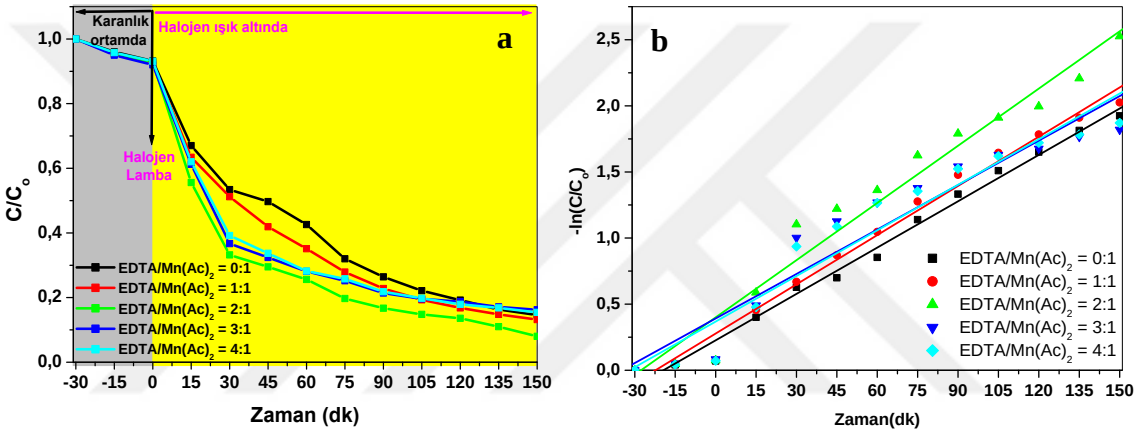
Ayrıca, boya çözeltileri fotokatalizör ilave edilmeden UV ve Görünür ışık altında 1 saat bekletilerek ışıktan kaynaklanan fotokatalitik bozunma miktarları üzerinde de çalışılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.11a ve Şekil 5.11b'de görüldüğü gibidir. MM boyası; görünür ışık ortamında 1 saat sonunda % 3.3, UV ışık ortamında 1 saat sonunda % 3.7 bozunma gösterirken, RB boyası; görünür ışık ortamında 1 saat sonunda % 2.9, UV ışık ortamında 1 saat sonunda % 2.6 bozunma gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 5.11. Metilen mavisi ve rodamin B boyalarının a) Görünür ışıkta ve b) UV ışıktaki fotolizi.

5.2.1. EDTA/Mangan asetat oranın fotokatalitik aktiviteye etkisi

Sentez ortamında EDTA/$Mn(Ac)_2$ oranları 0:1, 1:1, 2:1, 3:1 ve 4:1 olacak şekilde MnO nanopartikülleri sentezlenmiştir. Elde edilen MnO nanopartiküllerinin, MM boya çözeltisinde (1.10-5 M) 0.4 mg/ml katalizör kullanarak, görünür ışık ortamında fotokatalitik bozundurma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik bozunmanın zamanla değişimi Şekil 5.12a'da ve –ln(C/Co)–zaman gafiği Şekil 5.12b'de görüldüğü gibidir. Reaksiyon hız sabiti(k) değerlerini hesaplamak için birinci dereceden reaksiyon modellemisi yapılmış ve –ln(C/Co)–zaman gafiğinin eğiminden reaksiyon sabitleri hesaplanmıştır.



Şekil 5.12. a)EDTA/$Mn(Ac)_2$ oranlarının fotokatalitik aktiviteye etkisi ve b) –ln(C/Co)-zaman gafiği.

EDTA miktarının sentez ortamındaki değişimiyle birlikte fotokatalitik aktivitenin değişmesinin sebebi, EDTA kompleksleştiricisinin mangan asetat çözeltisine eklenmesiyle birlikte EDTA ortamdaki mangan metal iyonları ile kompleks yapı oluşturmakta ve bu kompleks yapısı ortama NaOH eklenmesiyle birlikte $Mn(OH)_2$ bileşiğinin oluşmasına yardımcı olmaktadır ve ardından, bu bileşiğin belirli bir sıcaklıkta kalsine edilmesiyle birlikte MnO elde edilmektedir. Sonuçlar dikkatli bir şekilde incelendiği zaman, mangan asetat çözeltisi içerisindeki EDTA miktarının değişmesiyle birlikte morfolojik yapının ve partikül büyüklüğünün değişmesinden dolayı fotokatalitik aktivitede değişmektedir.

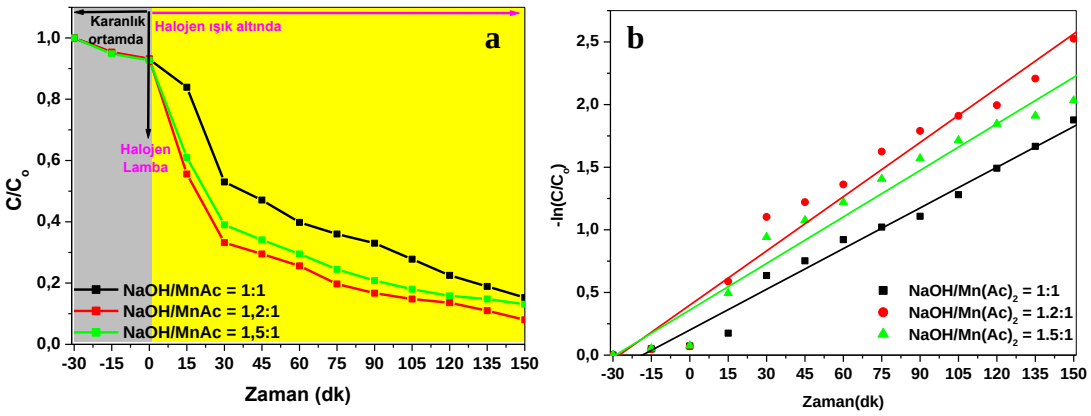
Model bileşik olarak kullanılan MM boya çözeltisinde, görünür ışık altında 150 dk sonunda; EDTA/$Mn(Ac)_2$ oranı 0:1 olan nanopartiküllerinin reaksiyon hız sabiti(k) 0.0117 ve fotokatalitik bozunma verimi % 85.4, EDTA/$Mn(Ac)_2$ oranı 1:1 olan partiküllerinin reaksiyon hız sabiti(k) 0.0124 ve fotokatalitik bozunma verimi % 86.8,

EDTA/$Mn(Ac)_2$ oranı 2:1 olan partiküllerinin reaksiyon hız sabiti(k) 0.0144 ve fotokatalitik bozunma verimi % 92, EDTA/$Mn(Ac)_2$ oranı 3:1 olan partiküllerinin reaksiyon hız sabiti(k) 0.0112 ve fotokatalitik bozunma verimi % 83.8 ve EDTA/$Mn(Ac)_2$ oranı 4:1 olan partiküllerinin reaksiyon hız sabiti(k) 0.0115 ve fotokatalitik bozunma verimi ise % 84.6 olarak hesaplanmıştır.

Bu sonuçlar doğrultusunda, sentez ortamındaki EDTA/$Mn(Ac)_2$ oranı 2:1 olduğu zaman sentezlenen MnO nanopartiküllerinin fotokatalitik aktivitesinin en yüksek olduğu saptanmış ve bu tez çalışmanın bundan sonraki aşamasında EDTA/$Mn(Ac)_2$ oranı 2:1 olacak şekilde sentez parametreleri değiştirilerek, yeni sentezler yapılmaya devam edilmiştir.

5.2.2. NaOH/Mangan asetat oranın fotokatalitik aktiviteye etkisi

Sentez ortamında NaOH/$Mn(Ac)_2$ oranları 1:1, 1,2:1 ve 1,5:1 olacak şekilde MnO nanopartikülleri sentezlenmiştir. Elde edilen MnO nanopartiküllerinin, MM boya çözeltisinde (1.10-5 M) 0.4 mg/ml katalizör kullanarak, görünür ışık ortamında fotokatalitik bozundurma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik bozunmanın zamanla değişimi Şekil 5.13a'da ve –ln(C/Co)–zaman gafiği Şekil 5.13b'de görüldüğü gibidir. Reaksiyon hız sabiti(k) değerlerini hesaplamak için birinci dereceden reaksiyon modellemisi yapılmış ve –ln(C/Co)–zaman gafiğinin eğiminden reaksiyon sabitleri hesaplanmıştır.



Şekil 5.13. a)NaOH/$Mn(Ac)_2$ oranlarının fotokatalitik aktiviteye etkisi ve b) –ln(C/Co)-zaman gafiği.

Model bileşik olarak kullanılan MM boya çözeltisinde, görünür ışık altında 150 dk sonunda; NaOH/$Mn(Ac)_2$ oranı 1:1 olan nanopartiküllerinin reaksiyon hız sabiti(k)

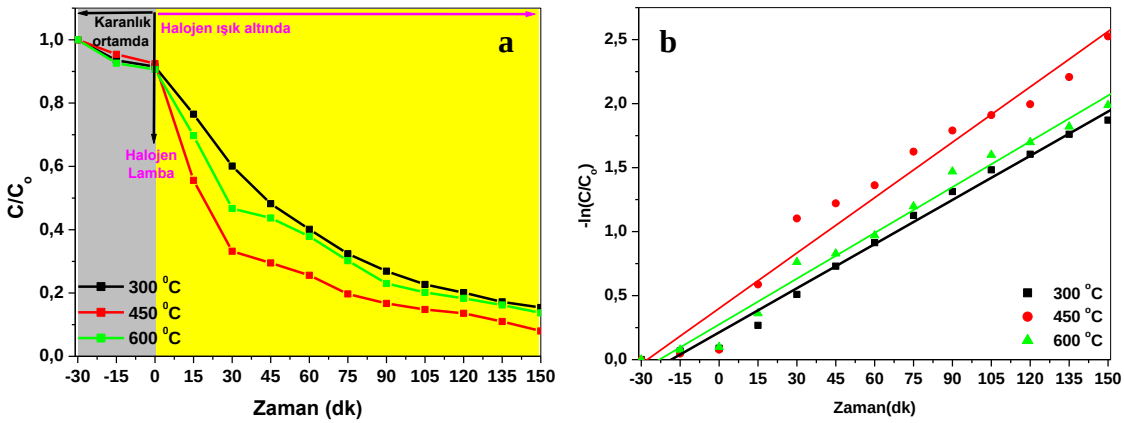
0.0108 ve fotokatalitik bozunma verimi % 84.7, $NaOH/Mn(Ac)_2$ oranı 1,2:1 olan partiküllerinin reaksiyon hız sabiti(k) 0.0144 ve fotokatalitik bozunma verimi % 92 ve $NaOH/Mn(Ac)_2$ oranı 1,5:1 olan partiküllerinin reaksiyon hız sabiti(k) 0.0124 ve fotokatalitik bozunma verimi ise % 86.9 olarak hesaplanmıştır.

NaOH miktarının sentez ortamındaki değişimiyle birlikte fotokatalitik aktivitenin değişmesinin sebebi, mangan asetat çözeltisinin içerisine EDTA kompleksleştirici ajanı eklenmesiyle birlikte EDTA ortamdaki mangan metal iyonları ile kompleks yapı oluşturmakta ve bu kompleks yapı, ortama eklenen NaOH çöktürücüsü miktarına bağlı olarak oluşan $Mn(OH)_2$ miktarını, morfolojik yapısını ve partikül boyutunu etkilemektedir. $Mn(OH)_2$ nanopartiküllerin morfolojik yapısındaki ve partikül boyutundaki değişim kalsinasyon sonrası elde edilen MnOlerin morfolojik yapı ve partikül boyutunu etkilemesinden dolayı fotokatalitik aktivitede değişmektedir.

Bu sonuçlar doğrultusunda, mangan asetat çözeltisindeki $NaOH/Mn(Ac)_2$ oranı 1.2:1 olduğu zaman sentezlenen MnO nanopartiküllerinin fotokatalitik aktivitesinin en iyi olduğu belirlenmiş ve bu tez çalışmanın bundan sonraki aşamalarında $NaOH/Mn(Ac)_2$ oranı 1.2:1 olacak şekilde sentez parametrelerinin değiştirilerek yeni sentezler yapılmasına devam edilmiştir.

5.2.3. Kalsinasyon sıcaklığının fotokatalitik aktiviteye etkisi

Mangan asetat ve EDTA komplesleştiricisi kullanılarak sentezlenen $Mn(OH)_2$ nanopartikülleri, inert Argon gazı ortamında 300 ^{0}C, 450 ^{0}C ve 600 ^{0}C'de kalsine edilerek MnO nanopartikülleri elde edilmiştir. Elde edilen MnO nanopartiküllerinin, MM boya çözeltisinde (1.10-5 M) 0.4 mg/ml katalizör kullanarak, görünür ışık ortamında fotokatalitik bozundurma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik bozunmanın zamanla değişimi Şekil 5.14a'da ve –ln(C/Co)–zaman gafiği Şekil 5.14b'de görüldüğü gibidir. Reaksiyon hız sabiti(k) değerlerini hesaplamak için birinci dereceden reaksiyon modellemisi yapılmış ve –ln(C/Co)–zaman gafiğinin eğiminden reaksiyon sabitleri hesaplanmıştır.



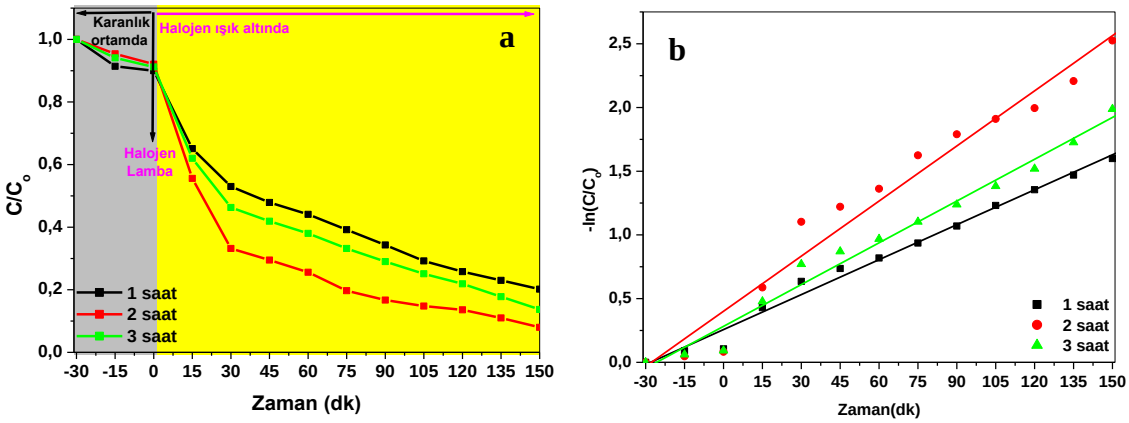
Şekil 5.14. a)Kalsinasyon sıcaklığının fotokatalitik aktiviteye etkisi ve b) –ln(C/Co)-zaman gafiği.

Model bileşik olarak kullanılan MM boya çözeltisinde, görünür ışık altında 150 dk sonunda; 300 ^{o}C'de kalsinasyon sonucu elde edilen MnO nanopartiküllerinin reaksiyon hız sabiti(k) 0.0108 ve fotokatalitik bozunma verimi % 84.6, 450 ^{o}C'de kalsinasyon sonucu elde edilen MnO partiküllerinin reaksiyon hız sabiti(k) 0.0144 ve fotokatalitik bozunma verimi % 92 ve 600 ^{o}C'de kalsinasyon sonucu elde edilen MnO partiküllerinin reaksiyon hız sabiti(k) 0.0124 ve fotokatalitik bozunma verimi ise % 82.3 olarak hesaplanmıştır.

Elde edilen sonuçlar kıyaslandığında, MM boya çözeltisinde en yüksek fotokatalitik bozunma verimi, 450 ^{o}C'de kalsinasyon işlemi yapılarak elde edilen MnO nanopartikülleri kullanılarak sağlanmıştır. MnO nanopartikülleri sentez optimizasyonu çalışmaları için en uygun kalsinasyon sıcaklığının 450 ^{o}C olduğuna karar verilmiştir.

5.2.4. Kalsinasyon süresinin fotokatalitik aktiviteye etkisi

Mangan asetat ve EDTA komplesleştiricisi kullanılarak sentezlenen $Mn(OH)_2$ nanopartikülleri, inert Argon gazı ortamında ve 450 ^{o}C'de 1 saat, 2 saat ve 3 saat kalsine edilerek MnO nanopartikülleri elde edilmiştir. Elde edilen MnO nanopartiküllerinin, MM boya çözeltisinde (1.10-5 M) 0.4 mg/ml katalizör kullanarak, görünür ışık ortamında fotokatalitik bozundurma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik bozunmanın zamanla değişimi Şekil 5.15a'da ve –ln(C/Co)–zaman gafiği Şekil 5.15b'de görüldüğü gibidir. Reaksiyon hız sabiti(k) değerlerini hesaplamak için birinci dereceden reaksiyon modellemesi yapılmış ve –ln(C/Co)–zaman gafiğinin eğiminden reaksiyon sabitleri hesaplanmıştır.



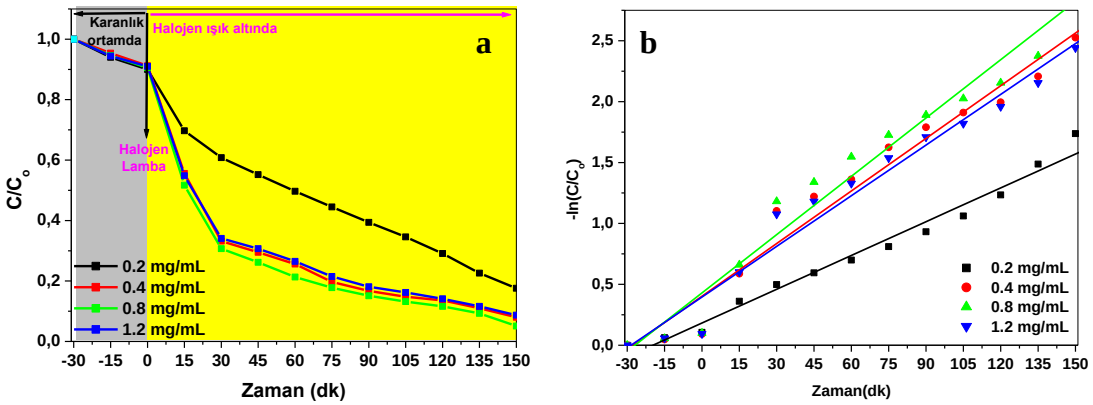
Şekil 5.15. a)Kalsinasyon süresinin fotokatalitik aktiviteye etkisi ve b) –ln(C/Co)-zaman gafiği.

Model bileşik olarak kullanılan MM boya çözeltisinde, görünür ışık altında 150 dk sonunda; 1 saat kalsinasyon sonucu elde edilen MnO nanopartiküllerinin reaksiyon hız sabiti(k) 0.0092 ve fotokatalitik bozunma verimi % 80, 2 saat kalsinasyon sonucu elde edilen MnO partiküllerinin reaksiyon hız sabiti(k) 0.0144 ve fotokatalitik bozunma verimi % 92 ve 3 saat kalsinasyon sonucu elde edilen MnO partiküllerinin reaksiyon hız sabiti(k) 0.0109 ve fotokatalitik bozunma verimi ise % 86.3 olarak hesaplanmıştır.

Elde edilen sonuçlar kıyaslandığında, MM boya çözeltisinde en yüksek fotokatalitik bozunma verimi, 2 saat kalsinasyon işlemi yapılarak elde edilen MnO nanopartikülleri kullanılarak sağlanmıştır. MnO nanopartikülleri sentez optimizasyonu çalışmaları için en uygun kalsinasyon süresinin 2 saat olduğuna karar verilmiştir.

5.2.5. MnO madde miktarının fotokatalitik aktiviteye etkisi

Mangan asetat ve EDTA komplesleştiricisi kullanılarak sentezlenen $Mn(OH)_2$ nanopartikülleri, inert Argon gazı ortamında ve 450 ^oC'de 2 saat kalsine edilerek MnO nanopartikülleri elde edilmiştir. 0.2 mg/ml, 0.4 mg/ml, 0.8 mg/ml ve 1.2 mg/ml MnO nanopartikülleri kullanarak, MM boya çözeltisinde (1.10-5 M) ve görünür ışık ortamında fotokatalitik bozundurma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik bozunmanın zamanla değişimi Şekil 5.16a'da ve –ln(C/Co)–zaman gafiği Şekil 5.16b'de görüldüğü gibidir. Reaksiyon hız sabiti(k) değerlerini hesaplamak için birinci dereceden reaksiyon modellemisi yapılmış ve –ln(C/Co)–zaman gafiğinin eğiminden reaksiyon sabitleri hesaplanmıştır.



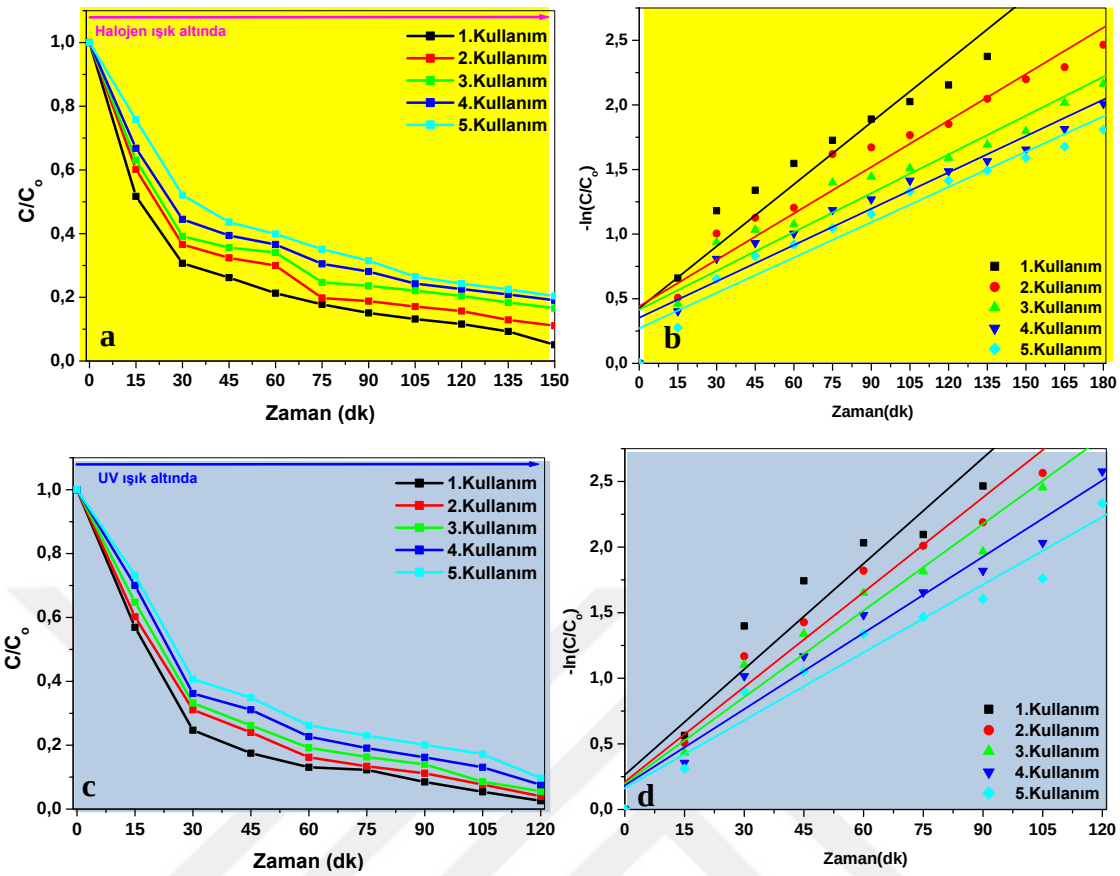
Şekil 5.16.a)MnO madde miktarının fotokatalitik aktiviteye etkisi ve b) –ln(C/Co)-zaman gafiği.

Model bileşik olarak kullanılan MM boya çözeltisinde, görünür ışık altında 150 dk sonunda; 0.2 mg/ml MnO nanopartikülleri miktarı için reaksiyon hız sabiti(k) 0.0093 ve fotokatalitik bozunma verimi % 82.4, 0.4 mg/ml MnO nanopartikülleri miktarı için reaksiyon hız sabiti(k) 0.0144 ve fotokatalitik bozunma verimi % 92, 0.8 mg/ml MnO nanopartikülleri miktarı için reaksiyon hız sabiti(k) 0.0160 ve fotokatalitik bozunma verimi % 95 ve 1.2 mg/ml MnO nanopartikülleri miktarı için reaksiyon hız sabiti(k) 0.0139 ve fotokatalitik bozunma verimi ise % 91.3 olarak hesaplanmıştır.

Elde edilen sonuçlar kıyaslandığında, MM boya çözeltisinde en yüksek fotokatalitik bozunma verimi, 0.8 mg/ml MnO nanopartikülleri kullanılarak sağlanmıştır. İşletme optimizasyonu çalışmaları için en uygun MnO nanopartikül miktarının 0.8 mg/ml olduğuna karar verilmiştir.

5.2.6. MnO fotokatalizörünün tekrar kullanımı

Mangan asetat ve EDTA komplesleştiricisi kullanılarak sentezlenen $Mn(OH)_2$ nanopartikülleri, inert Argon gazı ortamında ve 450 ^{o}C'de 2 saat kalsine edilerek MnO nanopartikülleri elde edilmiş ve MnO nanopartiküllerinin optimum miktarı 0.8 mg/ml olarak bulunmuştur. Elde edilen MnO nanopartikülleri, fotokatalitik renk giderimi işlemi ardından saf su ile yıkanıp ve santrifüj işlemiyle ayrılarak yapılan tekrar kullanılabilirlik çalışmalarının sonuçları; MM boya çözeltinde görünür ışık ortamında Şekil 5.17a'da ve –ln(C/Co)–zaman gafiği Şekil 5.17b'de, UV ışık ortamında ise Şekil 5.17c'de ve –ln(C/Co)–zaman gafiği Şekil 5.17d'de verildiği gibidir.



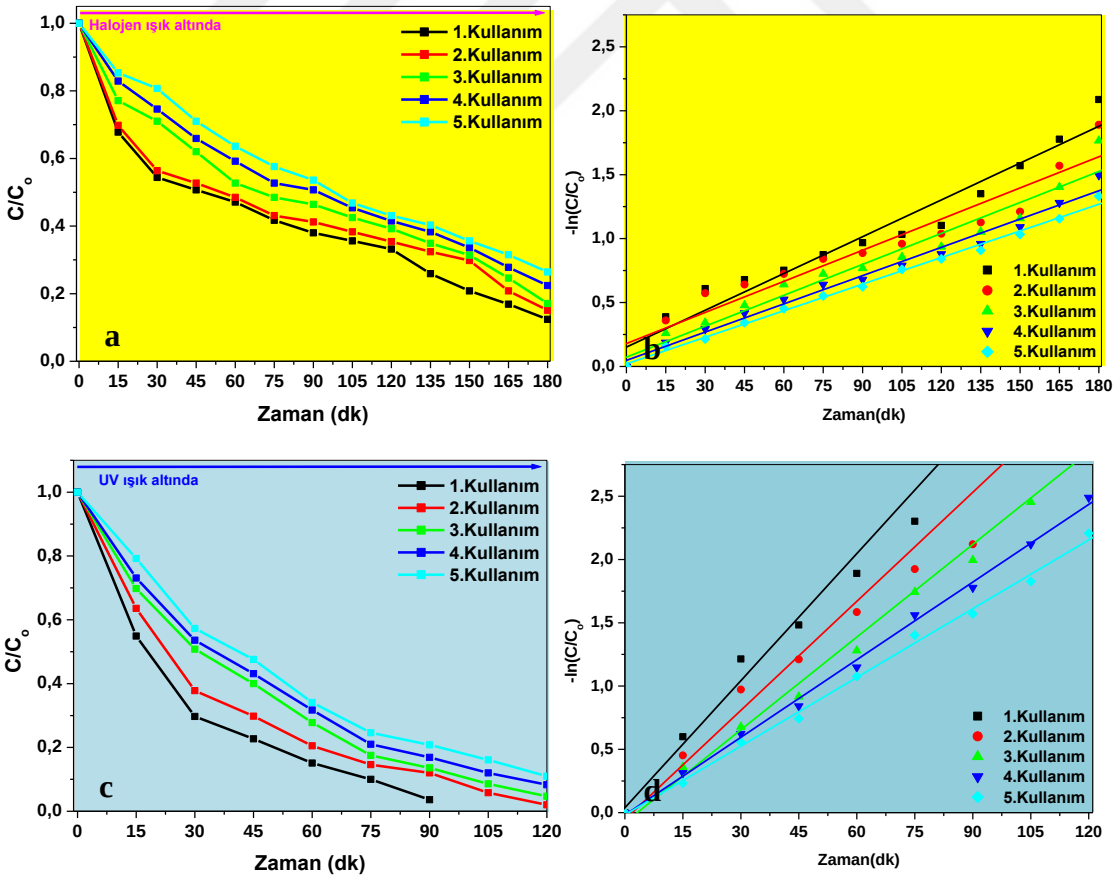
Şekil 5.17. MnO nanopartiküllerinin MM boya çözeltisinde a) Görünür ışıkta tekrar kullanımı ve b) –ln(C/Co)–zaman gafiği, c) UV ışık altında tekrar kullanımı ve d) –ln(C/Co)–zaman gafiği.

Şekil 5.17a ve Şekil 5.17b'de gösterildiği gibi MnO nanopartiküllerinin model bileşik olarak kullanılan MM boya çözeltisinde, görünür ışık altında 150 dk sonunda; 1. kullanımın sonunda fotokatalitik bozunma verimi % 95 ve reaksiyon hız sabiti(k) 0.0140, 2. kullanımın sonunda fotokatalitik bozunma verimi % 89.1 ve reaksiyon hız sabiti(k) 0.0120, 3. kullanımın sonunda fotokatalitik bozunma verimi % 83.4 ve reaksiyon hız sabiti(k) 0.0100, 4. kullanımın sonunda fotokatalitik bozunma verimi % 80.9 ve reaksiyon hız sabiti(k) 0.0094, 5. kullanımın sonunda fotokatalitik bozunma verimi % 78.6 ve reaksiyon hız sabiti(k) 0.0091 olarak hesaplanmıştır. MnO nanopartiküllerinin görünür ışık altında ve MM boya çözeltisi ortamında tekrar kullanılabilirlik çalışmaları sonucunda, bu nanopartiküllerin her kullanımında fotokatalitik aktivitesinin azaldığı görülmüştür.

Şekil 5.17c ve Şekil 5.17d'de gösterildiği gibi MnO nanopartiküllerinin model bileşik olarak kullanılan MM boya çözeltisinde, UV ışık altında 120 dk sonunda; 1. kullanımın sonunda fotokatalitik bozunma verimi % 97.4 ve reaksiyon hız sabiti(k) 0.0268, 2. kullanımın sonunda fotokatalitik bozunma verimi % 96 ve reaksiyon hız

sabiti(k) 0.0241, 3. kullanımın sonunda fotokatalitik bozunma verimi % 94.4 ve reaksiyon hız sabiti(k) 0.0220, 4. kullanımın sonunda fotokatalitik bozunma verimi % 92.4 ve reaksiyon hız sabiti(k) 0.0194, 5. kullanımın sonunda fotokatalitik bozunma verimi % 90.3 ve reaksiyon hız sabiti(k) 0.0172 olarak hesaplanmıştır. MnO nanopartiküllerinin UV altında ve MM boya çözeltisi ortamında tekrar kullanılabilirlik çalışmaları sonucunda, bu nanopartiküllerin her kullanımında fotokatalitik aktivite veriminin göreceli bir şekilde azaldığı görülmüş ve UV ışık altındaki fotokatalitik kararlılığının ise görünür ışığa kıyasla daha yüksek olduğu saptanmıştır.

Sentezlenen MnO nanopartiküllerinin fotokatalitik aktivitesinin denenmesi için metilen mavisi boya çözeltisinin dışında birde rodamin B(RB) boya çözeltisi kullanılmıştır. RB boya çözeltinde (1.10-5 M), 0.8 mg/ml MnO nanopartikülleri kullanılarak tekrar kullanılabilirlik çalışmalarının görünür ışık altındaki sonuçları Şekil 5.18a'da ve –ln(C/Co)–zaman gafiği Şekil 5.18b'de, UV ışık altındaki sonuçları ise Şekil 5.18c'de ve –ln(C/Co)–zaman gafiği Şekil 5.18c'de verildiği gibidir.



Şekil 5.18. MnO nanopartiküllerinin Rodamin B boya çözeltisinde a) Görünür ışıkta tekrar kullanımı ve b) –ln(C/Co)–zaman gafiği, c) UV ışık altında tekrar kullanımı ve d) –ln(C/Co)–zaman gafiği.

Şekil 5.18a ve Şekil 5.18b'de gösterildiği gibi MnO nanopartiküllerinin RB boya çözeltisinde, görünür ışık altında 180 dk sonunda; 1. kullanımın sonunda fotokatalitik bozunma verimi % 88.6 ve reaksiyon hız sabiti(k) 0.0096, 2. kullanımın sonunda fotokatalitik bozunma verimi % 84.9 ve reaksiyon hız sabiti(k) 0.0082, 3. kullanımın sonunda fotokatalitik bozunma verimi % 82.8 ve reaksiyon hız sabiti(k) 0.0080, 4. kullanımın sonunda fotokatalitik bozunma verimi % 77.6 ve reaksiyon hız sabiti(k) 0.0074, 5. kullanımın sonunda fotokatalitik bozunma verimi ise % 73.4 ve reaksiyon hız sabiti(k) 0.0069 olarak hesaplanmıştır. MnO nanopartiküllerinin görünür ışık altında ve RB boya çözeltisi ortamında tekrar kullanılabilirlik çalışmaları sonucunda, bu nanopartiküllerin her kullanımında fotokatalitik aktivite veriminin azaldığı görülmüştür. Görünür ışık altında MnO nanopartiküllerinin RB boya çözeltisindeki fotokatalitik aktivite performansının, metilen mavisi boya çözeltisindekine kıyasla daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Şekil 5.18c ve Şekil 5.18d'de gösterildiği gibi MnO nanopartiküllerinin RB boya çözeltisinde ve UV ışık altında; 1. kullanım 90 dakika sonunda fotokatalitik bozunma verimi % 97.4 ve reaksiyon hız sabiti(k) 0.0335, 2. kullanım 120 dakika sonunda fotokatalitik bozunma verimi % 98 ve reaksiyon hız sabiti(k) 0.0287, 3. kullanım 120 dakika sonunda fotokatalitik bozunma verimi % 95.3 ve reaksiyon hız sabiti(k) 0.0244, 4. kullanım 120 dakika sonunda fotokatalitik bozunma verimi % 91.7 ve reaksiyon hız sabiti(k) 0.0204, 5. kullanım 120 dakika sonunda fotokatalitik bozunma verimi % 89 ve reaksiyon hız sabiti(k) 0.0181 olarak hesaplanmıştır. MnO nanopartiküllerinin UV altında ve RB boya çözeltisi ortamında tekrar kullanılabilirlik çalışmaları sonucunda, bu nanopartiküllerin her kullanımında fotokatalitik aktivite veriminin göreceli bir şekilde azaldığı görülmüş ve UV ışık altındaki fotokatalitik kararlılığının ve aktivitesinin ise MM boya çözeltisinin görünür ışık ve UV ışık altındaki performanslarına kıyasla daha yüksek olduğu saptanmıştır.

6. SONUÇLAR

Bu yüksek lisans tezi kapsamında, ekosistem için çok büyük tehlike arz eden tekstil endüstrisi atık suları içerisinde bulunan organik boyar maddelerin giderilmesi için kullanılan ve son 20 yıldır bilim insanlarının üzerinde çokça çalıştığı yenilikçi bir arıtım yöntemi olan fotokataliz kullanılmıştır. Bu fotokataliz çalışmalarında kullanmak için EDTA/$Mn(Ac)_2$, NaOH/$Mn(Ac)_2$, kalsinasyon sıcaklığı ve kalsinasyon süresi gibi sentez parametreleri değiştirilerek, ilk defa EDTA komplekleştirici ajanı ve NaOH çöktürücüsü kullanılarak kimyasal homojen çöktürme yöntemiyle MnO nanopartikülleri başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Sentezlenen MnO nanopartiküllerinin spektroskopik, morfolojik ve termal karakterizasyonları; X-Işını Difraktometrisi (XRD), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), Diffüz Reflektans Spektroskopisi (DRS), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen analiz sonuçları incelendiğinde; sentez ortamında EDTA kompleksleştirici ajanı kullanıldığı durumda elde edilen MnO yapısının MnO nanopartiküllerine ait olduğu tespit edilirken, EDTA kompleksleştirici ajanı kullanılmadığı durumda ise MnO ve Mn_3O_4 nanopartiküllerinin karışımı elde edildiği XRD sonuçlarıyla tespit edilmiştir. Ayrıca, SEM fotoğrafları da incelendiği zaman yapıdaki farklılaşma gözle görülmektedir.

Tablo 6.1. Görünür ışık altında 150 dakikalık fotokatalitik reaksiyon için sentez parametrelerinin kıyaslanması.

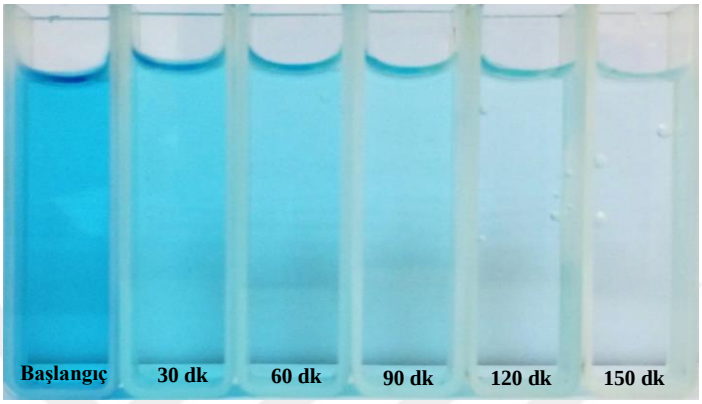
	Parametreler	**Boya Çözeltisi**	**Fotokatalitik Bozunma (%)**	**Reaksiyon Hız Sabitleri (k, s^{-1})**
EDTA/$Mn(AC)_2$ Oranı Etkisi	0:1	MM	85.4	0.0117
	1:1	MM	86.8	0.0124
	2:1	MM	92	0.0144
	3:1	MM	83.8	0.0112
	4:1	MM	84.6	0.0115
NaOH/$Mn(AC)_2$ Oranı Etkisi	1:1	MM	84.7	0.0108
	1.2:1	MM	92	0.0144
	1.5:1	MM	86.9	0.0124
Kalsinasyon Sıcaklığı Etkisi	300 ^oC	MM	84.6	0.0108
	450 ^oC	MM	92	0.0144
	600 ^oC	MM	82.3	0.0124
Kalsinasyon Süresi Etkisi	1 Saat	MM	80	0.0092
	2 Saat	MM	92	0.0144
	3 Saat	MM	86.3	0.0109

Sentezlenen nanopartiküllerin optimizasyonu, simule edilmiş görünür ışık ortamında ve 1.10-5 MM boya çözeltisi üzerindeki fotokatalitik bozunma verimleri kıyaslanarak gerçekleştirilmiştir. Optimum sentez koşullarının belirlenmesi için EDTA/$Mn(Ac)_2$ oranı, NaOH/$Mn(Ac)_2$ oranı, kalsinasyon süresi ve sıcaklığı gibi parametrelerin üzerinde çalışılmıştır ve sonuçlar Tablo 6.1'de görüldüğü gibidir. Fotokatalitik bozunma yüzdeleri ve reaksiyon hız sabitleri kıyaslanarak, en yüksek fotokatalitik bozunma verimine sahip MnO nanopartiküllerinin; 2:1 EDTA/$Mn(Ac)_2$ oranı, 1.2:1 NaOH/$Mn(Ac)_2$ oranı, 450 ^{0}C kalsinasyon sıcaklığı ve 2 saat kalsinasyon süresinde sentezlenebileceği saptanmıştır. Sentez parametreleri belirlendikten sonra bu koşullarda sentezlenen MnO nanopartiküllerinin işletme parametreleri (MnO madde miktarı ve tekrar kullanılabilirlik) üzerinde çalışmalar gerçekleştirilmiş ve bu çalışmaların sonuçları Tablo 6.2'de görüldüğü gibidir. Fotokatalitik bozunma yüzdeleri ve reaksiyon hız sabitleri kıyaslanarak MnO nanopartikülleri için en uygun kullanım miktarının 0.8 mg/ml olduğu ve fotokatalizör olarak tekrar tekrar kullanılabilecek katalitik kararlılığa sahip olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 6.2. İşletme parametrelerinin kıyaslanması.

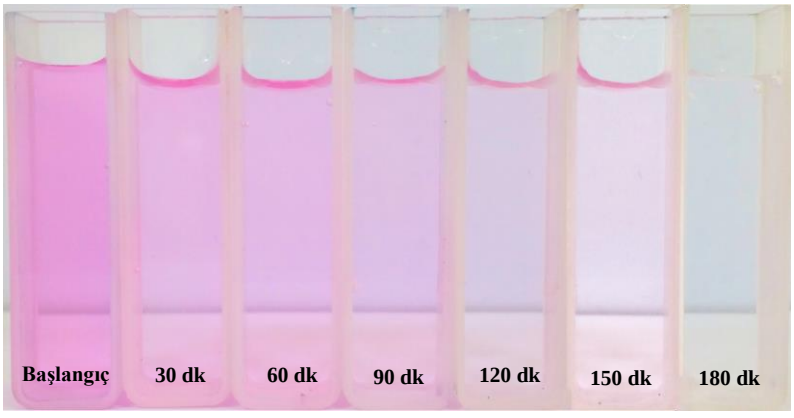
	Parametreler	**Işık Kaynağı**	**Boya Çözeltisi**	**Süre (dk)**	**Fotokatalitik Bozunma (%)**	**Reaksiyon Hız Sabitleri (k, s^{-1})**
Katalizör Miktarı Etkisi	0.2 mg/ml	Görünür	MM	150	82.4	0.0093
	0.4 mg/ml	Görünür	MM	150	92	0.0144
	0.8 mg/ml	Görünür	MM	150	95	0.0160
	1.2 mg/ml	Görünür	MM	150	91.3	0.0139
Tekrar Kullanım Etkisi	1.Kullanım	Görünür	MM	150	95	0.0140
	2.Kullanım	Görünür	MM	150	89.1	0.0120
	3.Kullanım	Görünür	MM	150	83.4	0.0100
	4.Kullanım	Görünür	MM	150	80.9	0.0094
	5.Kullanım	Görünür	MM	150	78.6	0.0091
Tekrar Kullanım Etkisi	1.Kullanım	UV	MM	120	97.4	0.0268
	2.Kullanım	UV	MM	120	96	0.0241
	3.Kullanım	UV	MM	120	94.4	0.0220
	4.Kullanım	UV	MM	120	92.4	0.0194
	5.Kullanım	UV	MM	120	90.3	0.0172
Tekrar Kullanım Etkisi	1.Kullanım	Görünür	RB	180	88.6	0.0096
	2.Kullanım	Görünür	RB	180	84.9	0.0082
	3.Kullanım	Görünür	RB	180	82.8	0.0080
	4.Kullanım	Görünür	RB	180	77.6	0.0074
	5.Kullanım	Görünür	RB	180	73.4	0.0069
Tekrar Kullanım Etkisi	1.Kullanım	UV	RB	90	97.4	0.0335
	2.Kullanım	UV	RB	120	98	0.0287
	3.Kullanım	UV	RB	120	95.3	0.0244
	4.Kullanım	UV	RB	120	91.7	0.0204
	5.Kullanım	UV	RB	120	89	0.0181

MnO nanopartiküllerinin MM boya çözeltisindeki fotokatalitik renk giderimi; görünür ışık ortamındaki 150 dk sonunda % 95, UV ışık ortamında 120 dakikada % 97.4 olarak tespit edilmiştir. Optimum sentez koşullarında elde edilen MnO nanopartiküllerinin görünür ışık altındaki MM boya çözeltisindeki fotokatalitik renk giderimi Şekil 6.1'de verildiği gibidir.



Şekil 6.1. MnO nanopartiküllerinin metilen mavisi boyasında ve görünür ışıktaki fotokatalitik renk giderimi.

Optimum sentez koşullarında elde edilen MnO nanopartiküllerinin RB boya çözeltisindeki fotokatalitik renk giderimi; görünür ışık ortamındaki 180 dk sonunda % 88.6, UV ışık ortamında 90 dakikada % 97.4 olarak tespit edilmiştir. Optimum sentez koşullarında elde edilen MnO nanopartiküllerinin görünür ışık altındaki RB boya çözeltisindeki fotokatalitik renk giderimi Şekil 6.2'de verildiği gibidir.



Şekil 6.2. MnO nanopartiküllerinin RB boyasında ve görünür ışıktaki fotokatalitik renk giderimi.

İşletme parametrelerinden olan tekrar kullanılabilirlik çalışmaları; MnO nanopartikülleri fotokatalitik renk giderimi işlemine tabi tutulduktan sonra ortamdan

santrifüj işlemi ardından saf su ile yıkanması ve tekrar santrifüj ile ayrılıp fotokatalitik renk giderimi çalışmalarında kullanılması şeklinde yapılmıştır. Bu çalışmalar ışığında MnO nanopartiküllerinin ikinci kullanımında birinci kullanımına göre, 150 dk sonunda MM boya çözeltisinde ve görünür ışık altında fotokatalitik aktivite veriminde % 6.2, 120 dk sonunda MM boya çözeltisinde ve UV ışık altında fotokatalitik aktivite veriminde % 1.4, 180 dk sonunda RB boya çözeltisinde ve görünür ışık altında fotokatalitik aktivite veriminde % 4.2 ve 90 dk sonunda RB boya çözeltisinde ve UV ışık altında fotokatalitik aktivite veriminde % 13,7 oranlarında düşüşler tespit edilmiştir.

Tablo 6.3. MnO nanopartikülleri ile yapılan çalışmalar.

Çalışmayı Yapan	Katalizör Miktarı(g/ml)	Kullanılan Boya	Kullanılan Işık Kaynağı	Bozunma Süresi(dk)	Bozunma Miktarı
Saravanan ve Arkadaşları(2014)	1	MM	Görünür	210	% 95
Nanda ve Arkadaşları(2016)	1	MM	Görünür	60	% 99
		RB			% 95
Das ve Arkadaşları(2017)	0.04	MM	Görünür	60	% 97
			UV	120	% 83
Haghjoo ve Arkadaşları(2017)	0.05	MM	UV	75	% 50.91
		RB			% 48
Bu Çalışmada(2018)	**0.8**	**MM**	**Görünür**	**150**	**% 95**
			UV	**120**	**% 97.4**
		RB	**Görünür**	**180**	**% 88.6**
			UV	**90**	**% 97.4**

Bu tez çalışmasının sonuçlarının literatürdeki çalışmalarla kıyaslamalı olarak Tablo 6.3'de verilmiştir. Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen MnO nanopartiküllerinin tekstil endüstrisi kaynaklı atık sulardaki organik boyar maddelerin giderilmesinde kullanılabilecek özelliklere sahip olduğu ve tekrar tekrar kullanıma uygun olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, sentezlenen MnO nanopartiküllerinin hem görünür bölgede hem de UV bölgede aktif olması, fotokataliz çalışmaları için büyük bir avantajdır. Çünkü, günümüzün en büyük diğer problemlerinden bir tanesi de enerjidir. Bilim insanları güneş ışığından daha fazla yararlanabilecek prosesler geliştirme çalışmaları üzerinde yoğunlaşmakta ve MnO nanopartiküllerinin görünür bölgede aktif olması avantajından yararlanılarak güneş ışığı ortamında arıtım gerçekleştirilmesi ve

enerji tasarrufu sağlanması mümkündür. Bu çalışma sonuçları, ülkemizde ve dünyadaki teknolojik gelişmeler ile paralel olarak kendine daha geniş uygulama alanı bulabileceği düşünülmektedir.

7. KAYNAKLAR

Abdelkader, E., Nadjia, L., Naceur, B. ve Noureddine, B., 2016, SnO2 foam grain-shaped nanoparticles: Synthesis, characterization and UVA light induced photocatalysis, *Journal of Alloys and Compounds*, 679, 408-419.

Ahmed, K. A. M., Peng, H., Wu, K. B. ve Huang, K. X., 2011, Hydrothermal preparation of nanostructured manganese oxides (MnOx) and their electrochemical and photocatalytic properties, *Chemical Engineering Journal*, 172 (1), 531-539.

Ahmed, K. A. M. ve Huang, K., 2014, Formation of Mn3O4 nanobelts through the solvothermal process and their photocatalytic property, *Arabian Journal of Chemistry*.

Akbal, F. ve Akkaya, N., 2002, TOKSİK ORGANİK KİRLETİCİLERİN GİDERİMİNDE İLERİ OKSİDASYON TEKNOLOJİLERİ, *Yıldız Teknik Universitesi Dergisi* (4), 47-55.

Amer, A. A., Reda, S. M., Mousa, M. A. ve Mohamed, M. M., 2017, Mn3O4/graphene nanocomposites: outstanding performances as highly efficient photocatalysts and microwave absorbers, *Rsc Advances*, 7 (2), 826-839.

Anandan, S., Chen, C. Y. ve Wu, J. J., 2014, Sonochemical synthesis and characterization of turbostratic MnNi(OH)(2) layered double hydroxide nanoparticles for supercapacitor applications, *Rsc Advances*, 4 (98), 55519-55523.

Arığ, E., 2010, Nanoyapıda Çinko Oksit Partiküllerinin Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksekl Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi*, İstanbul, 73.

Avci, A., Eskizeybek, V., Gulce, H., Haspulat, B. ve Sahin, O. S., 2014, ZnO-TiO2 nanocomposites formed under submerged DC arc discharge: preparation, characterization and photocatalytic properties, *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 116 (3), 1119-1125.

Avelar, N. V., Rezende, A. A. P., Carneiro, A. D. O. ve Silva, C. M., 2016, Evaluation of briquettes made from textile industry solid waste, *Renewable Energy*, 91, 417-424.

Barakat, N. A. M., Woo, K. D., Ansari, S. G., Ko, J. A., Kanjwal, M. A. ve Kim, H. Y., 2009, Preparation of nanofibers consisting of MnO/Mn3O4 by using the electrospinning technique: the nanofibers have two band-gap energies, *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 95 (3), 769-776.

Baykal, A., Koseoglu, Y. ve Senel, M., 2007, Low temperature synthesis and characterization of Mn3O4 nanoparticles, *Central European Journal of Chemistry*, 5 (1), 169-176.

Benli, Y., 2014, Gümüş İle Doplamış Nano-TiO2'in Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi*, İstanbul.

Caparol, 2017, http://images.myshared.ru/5/364941/slide_33.jpg: [13 Kasm 2017].

Chen, Y. C., Hu, L., Wang, M., Min, Y. L. ve Zhang, Y. G., 2009, Self-assembled Co3O4 porous nanostructures and their photocatalytic activity, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 336 (1-3), 64-68.

Chen, Y. F., Johnson, E. ve Peng, X. G., 2007, Formation of monodisperse and shape-controlled MnO nanocrystals in non-injection synthesis: Self-focusing via, *Journal of the American Chemical Society*, 129 (35), 10937-10947.

Das, S., Sarnanta, A. ve Jana, S., 2017, Light-Assisted Synthesis of Hierarchical Flower-Like MnO2 Nanocomposites with Solar Light Induced Enhanced

Photocatalytic Activity, *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 5 (10), 9086-9094.

Dayan, O., 2015, Metal-Organik Katalizörler, *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale*.

Dhaouadi, H., Ghodbane, O., Hosni, F., Touati, F., 2012, Mn3O4 Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Dielectric Properties, *International Scholarly Research Network*, 8.

Einarsrud, M. A. ve Grande, T., 2014, 1D oxide nanostructures from chemical solutions, *Chemical Society Reviews*, 43 (7), 2187-2199.

Ertuğrul, S., Dönmez, G., , 2009, The Removal of Dye and Dye Stuffs Using The Bacteria Originated from Textile Industry Wastewaters, *Ankara University Journal of Environmental Sciences*, 1 (2), 075-082.

Evcin, A., 2006, http://www.kimmuh.com/evcin/coating/coating9.pdf:

Fernández-Garcia, M., Rodriguez, J. A.,, 2007, Metal Oxides Nanoparticles, *Brookhaven National Laborotary, USA*.

Forgacs, E., Cserhati, T. ve Oros, G., 2004, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environment International*, 30 (7), 953-971.

Gajendiran, J. ve Rajendran, V., 2014, Preparation of Co3O4/carbon nanocomposite and their structural, optical and magnetic studies, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 17, 59-62.

Ge, H. T. ve Qu, H. H., 2004, Ultrasonic irradiation enhanced degradation of azo dye on MnO2, *Applied Catalysis B-Environmental*, 47 (2), 133-140.

Ghorai, T. K., Chakraborty, M. ve Pramanik, P., 2011, Photocatalytic performance of nano-photocatalyst from TiO2 and Fe2O3 by mechanochemical synthesis, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (32), 8158-8164.

Goldschmidt, V. M., Barth, T., Holmsen, D., Lunde, G., Zachariasen, W., , 1926, Calculated from ICSD using POWD-12++, *Skr. Nor. Videnks-Akad. KI 1: Mat-Naturvidensk* (7), 2.

Gürtekin, E., Şekerdağ, N., , 2008, Bir İleri Oksidasyon Prosesi : Fenton Proses, *Journal of Engineering Sciences*, 14 (3), 229-236.

Haghjoo, H., Sangsefidi, F. S. ve Salavati-Niasari, M., 2017, Study on the optical, magnetic, and photocatalytic activities of the synthesized Mn2O3-SiO2 nanocomposites by microwave method, *Journal of Molecular Liquids*, 242, 779-788.

Han, B. Q., Zhang, F., Feng, Z. P., Liu, S. Y., Deng, S. J., Wang, Y. ve Wang, Y. D., 2014, A designed Mn2O3/MCM-41 nanoporous composite for methylene blue and rhodamine B removal with high efficiency, *Ceramics International*, 40 (6), 8093-8101.

Hancock, F. E., 1999, Catalytic strategies for industrial water re-use, *Catalysis Today*, 53 (1), 3-9.

Hu, B. ve Liu, Y. H., 2015, Nitrogen-doped Nb2O5 nanobelt quasi-arrays for visible light photocatalysis, *Journal of Alloys and Compounds*, 635, 1-4.

Jakobus, T., Haupricht, T., , 2011, Transition metal impurities in wide bandgap oxides: fundamental model systems for strongly correlated oxides, *The University of Köln*, Köln.

Kambur, A., 2010, Nano Boyutlu Metal Oksit Katalizörlerinin Hazırlanması Ve Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi*, istanbul.

Kanan, D. K. ve Carter, E. A., 2012, Band Gap Engineering of MnO via ZnO Alloying: A Potential New Visible-Light Photocatalyst, *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (18), 9876-9887.

Karaçalı, M., 2015, http://biologmehmet.blogcu.com/metabolizmaya-giris-3/20466488: [7 Eylül 2017].

Kitaş, M., Yiğit, N.Ö., Köseoğlu, H., Bekaroğlu, Ş.Ş., , 2009, Su ve Atıksu Arıtımında İleri Arıtma Teknolojileri-Arıtılmış Atık suların Geri Kullanımı, *Süleyman Demirel Üniversitesi,, Isparta*.

Liu, J. S., Hu, Y., Chuang, T. L. ve Huang, C. L., 2013, Mn(OH)(2)/multi-walled carbon nanotube composite thin films prepared by spray coating for flexible supercapacitive devices, *Thin Solid Films*, 544, 186-190.

Mahmiani, Y., 2016, Ftalosiyaninle Kaplanmış Titanyumdioksidin Fotokatalitik Uygulamaları, Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi*, İstanbul.

Meille, V., 2006, Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces, *Applied Catalysis a-General*, 315, 1-17.

Nakata, K. ve Fujishima, A., 2012, TiO2 photocatalysis: Design and applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews*, 13 (3), 169-189.

Nanda, B., Pradhan, A. C. ve Parida, K. M., 2016, A comparative study on adsorption and photocatalytic dye degradation under visible light irradiation by mesoporous MnO2 modified MCM-41 nanocomposite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 226, 229-242.

ODTÜ1, 2017, http://merlab.metu.edu.tr/uv-vis-spektrofotometres: [19 Mart 2017].

ODTÜ2, 2017, http://merlab.metu.edu.tr/yuksek-cozunurluklu-transmisyon-elektron-mikroskobu-rtem: [9 Haziran 2017].

Öztemur, İ., 2017, https://www.emaze.com/@AWCCTOWZ/NANO-MALZEME: [13 Temmuz 2017].

Pera-Titus, M., Garcia-Molina, V., Banos, M. A., Gimenez, J. ve Esplugas, S., 2004, Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Applied Catalysis B-Environmental*, 47 (4), 219-256.

Radoicic, M., Saponjic, Z., Jankovic, I. A., Ciric-Marjanovic, G., Ahrenkiel, S. P. ve Comora, M. I., 2013, Improvements to the photocatalytic efficiency of polyaniline modified TiO2 nanoparticles, *Applied Catalysis B-Environmental*, 136, 133-139.

Rashad, M. M., Ismail, A. A., Osama, I., Ibrahim, I. A. ve Kandil, A. H. T., 2014, Photocatalytic decomposition of dyes using ZnO doped SnO2 nanoparticles prepared by solvothermal method, *Arabian Journal of Chemistry*, 7 (1), 71-77.

Renuka, L., Anantharaju, K. S., Sharma, S. C., Nagaswarupa, H. P., Prashantha, S. C., Nagabhushana, H. ve Vidya, Y. S., 2016, Hollow microspheres Mg-doped ZrO2 nanoparticles: Green assisted synthesis and applications in photocatalysis and photoluminescence, *Journal of Alloys and Compounds*, 672, 609-622.

Salazar-Alvarez, G., Sort, J., Surinach, S., Baro, M. D. ve Nogues, J., 2007, Synthesis and size-dependent exchange bias in inverted core-shell MnO vertical bar Mn3O4 nanoparticles, *Journal of the American Chemical Society*, 129 (29), 9102-9108.

Saravanan, R., Gupta, V. K., Narayanan, V. ve Stephen, A., 2014, Visible light degradation of textile effluent using novel catalyst ZnO/gamma-Mn2O3, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45 (4), 1910-1917.

Shalom, M., Inal, S., Neher, D. ve Antoniettia, M., 2014, SiO2/carbon nitride composite materials: The role of surfaces for enhanced photocatalysis, *Catalysis Today*, 225, 185-190.

Shang, K., Ai, S. Y., Ma, Q., Tang, T. T., Yin, H. S. ve Han, H. X., 2011, Effective photocatalytic disinfection of E. coli and S. aureus using polythiophene/MnO2 nanocomposite photocatalyst under solar light irradiation, *Desalination*, 278 (1-3), 173-178.

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

Somiya, S. ve Roy, R., 2000, Hydrothermal synthesis of fine oxide powders, *Bulletin of Materials Science*, 23 (6), 453-460.

Süren, A. D., 2017, http://manganoksit.com/home/turkce/mangan-nedir/: [27 Eylül 2017].

Şahin, A., 2004, Hydrothermal Synthesis and Characterization of Transition Metal Oxides, *İzmir Yüksek Teknoloji Üniversitesi*, İzmir.

Tang, Y. F., Liu, Y. Y., Yu, S. X., Guo, W. C., Mu, S. C., Wang, H. C., Zhao, Y. F., Hou, L., Fan, Y. Q. ve Gao, F. M., 2015, Template-free hydrothermal synthesis of nickel cobalt hydroxide nanoflowers with high performance for asymmetric supercapacitor, *Electrochimica Acta*, 161, 279-289.

Taştan, N., 2011, Aktif karbon adsorpsiyonu ile tekstil atıksularında renk giderimi, *Zonguldak Karaelmas Üniversitesi*, Zonguldak.

Tian, Z. R., Tong, W., Wang, J. Y., Duan, N. G., Krishnan, V. V. ve Suib, S. L., 1997, Manganese oxide mesoporous structures: Mixed-valent semiconducting catalysts, *Science*, 276 (5314), 926-930.

Toplan, Ö., Kurt, A.O., Akıncı, A.,, 2016, Kimyasal çöktürme yöntemi ile seramik toz üretimi, *Sakarya Üniversitesi*, Sakarya.

Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., Kalpaklı, Y., , 2013, General Principles of Sol-Gel, *Journal of Engineering and Natural Sciences* (31), 456-476.

Uslu, İ., 2013, https://www.slideshare.net/iuslu/yzey-ilemleri: [4 Eylül 2017].

Wang, X. F. ve Andrews, L., 2006, Infrared spectra of M(OH)(1,2,3) (M = Mn, Fe, Co, Ni) molecules in solid argon and the character of first row transition metal hydroxide bonding, *Journal of Physical Chemistry A*, 110 (33), 10035-10045.

Warang, T., Patel, N., Fernandes, R., Bazzanella, N. ve Miotello, A., 2013, Co3O4 nanoparticles assembled coatings synthesized by different techniques for photo-degradation of methylene blue dye, *Applied Catalysis B-Environmental*, 132, 204-211.

Webelements, 2017, https://www.webelements.com/compounds/manganese/manganeseoxide.html: [27 Eylül 2017].

Yiğit, E., 2015, Bazı Oksit Esaslı Katalizörlerin Geliştirilmesi, Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Etkilerinin İncelenmesi *İstanbul Üniversitesi*, İstanbul.

Yiğit, Z., İnan, H., Selçuk, H.,, 2007, Su Arıtımında Nanopor Titanyum Dioksitin Fotokatalitik/Fotoelektrokatalitik Proseslerinde Kullanılması. 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Yaşam ve Çevre Teknolojisi. İzmir, TMMOB Çevre Mühendisleri Odası,.

Zhang, K. J., Han, P. X., Gu, L., Zhang, L. X., Liu, Z. H., Kong, Q. S., Zhang, C. J., Dong, S. M., Zhang, Z. Y., Yao, J. H., Xu, H. X., Cui, G. L. ve Chen, L. Q., 2012a, Synthesis of Nitrogen-Doped MnO/Graphene Nanosheets Hybrid Material for Lithium Ion Batteries, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 4 (2), 658-664.

Zhang, M., Xu, Y. Y., Gong, Z. Z., Tao, J. J., Sun, Z. Q., Lv, J. G., Chen, X. S., Jiang, X. S., He, G., Wang, P. H. ve Meng, F. M., 2015, Enhanced charge collection and photocatalysis performance of CdS and PbS nanoclusters co-sensitized TiO2 porous film, *Journal of Alloys and Compounds*, 649, 190-195.

Zhang, S., Chen, Q. Y., Wang, Y. H. ve Guo, L. J., 2012b, Synthesis and photoactivity of CdS photocatalysts modified by polypyrrole, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (17), 13030-13036.

Zheng, M. T., Zhang, H. R., Gong, X. B., Xu, R. C., Xiao, Y., Dong, H. W., Liu, X. T. ve Liu, Y. L., 2013, A simple additive-free approach for the synthesis of uniform manganese monoxide nanorods with large specific surface area, *Nanoscale Research Letters*, 8.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Harun ÖRÜN
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi : Şişli/22.11.1990
Telefon : 0554 660 71 79
e-mail : harunorun90@gmail.com

EĞİTİM

Derece			Bitirme Yılı
Lise	:	**Gürpınar80.Yıl Lisesi, Gürpınar, İstanbul**	**2009**
Üniversite	:	**Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya**	**2015**
Üniversite	:	**Anadolu Üniversitesi, Tepebaşı, Eskişehir**	-
Yüksek Lisans	:	**Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya**	**2017**

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2013	TÜBİTAK-MAM	Stajyer Mühendis
2013	Türkiye Atom Enerjisi Kurumu	Stajyer Mühendis
2014	TÜPRAŞ	Stajyer Mühendis

UZMANLIK ALANI

Kimya Mühendisliği

YABANCI DİLLER

İngilizce

PROJELER

1) 28.11.2014 - 30.06.2015- TÜBİTAK/ BİDEB 2241-A 1139B411402760 nolu proje yürütücüsü

2) 01.07.2015 - 01.07.2016- TÜBİTAK/ ARDEP 115Z145 nolu projede araştırmacı

3) 01.09.2015 - 01.07.2016- TÜBİTAK/ KBAG 113Z656 nolu projede bursiyer

4) 01.03.2017 - 01.12.2017- SÜBAP-17201048 nolu Tez Projesi.

ULUSAL VE ULUSLARARASI YAYINLAR

1) Elzbieta HUZAR, Malgorzate DZIECIOL, Alicja WODNICKA, Harun ÖRÜN, Arda İÇÖZ, Erkan ÇİÇEK, 2018, Influence of Hidrodistillation Conditions on Yield and Composition of Coriander (Coriandrum sativum L.) Essential Oil, Polish Journal of Food and Nutrition Sciences, Volume 68, No 3, p 0-0.

2) Harun ÖRÜN, Handan KAMIŞ, 2017, Sentez Koşullarının MnO Nanopartiküllerinin Yapısal Özelliklerine Etkisi, 8.Ulusal Kimya Öğrenci Kongesi, İstanbul, Türkiye (Yüksek Lisans Tezinden).

3) Harun ÖRÜN, Bircan HASPULAT, Handan KAMIŞ, 2016, Manyetik PANİ/Co_3O_4 Nanokompozitinin Sentezi ve Karakterizasyonu, 12.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongesi, İzmir, Türkiye.

4) Harun ÖRÜN, Bircan HASPULAT, Handan KAMIŞ, 2016, Magnetically Separable Co_3O_4 Nanoparticles: Synthesis, characterization and Highly Efficient Visible Light Photocatalytic Activity, SPEA9, Strasbourg, Fransa.

5) Harun ÖRÜN, Bircan HASPULAT, Handan KAMIŞ, 2015, Co_3O_4 Fotokatalizörünün Sentezi ve Karakterizasyonu, 27.Ulusal Kimya Kongesi, Çanakkale, Türkiye.