

T.C.  
ERZİNCAN BİNALI YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
NANOBİLİM VE NANOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI

$Cr_2O_3$  MODİFİYE EDİLMİŞ  $Al_2O_3$  YÜZEYLERİN HAZIRLANMASI,  
KARAKTERİZASYONU VE FOTOELEKTROKATALİTİK UYGULAMASININ  
ARAŞTIRILMASI

ASLIHAN SÖKMEN

Danışman: Prof. Dr. Kemal Volkan ÖZDOKUR

İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Emre YAVUZ

TEZ JÜRİ ÜYELERİ

Doç. Dr. Sevtap ÇAĞLAR YAVUZ

Doç. Dr. Çağrı Ceylan KOÇAK

Prof. Dr. Kemal Volkan ÖZDOKUR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ERZİNCAN, 2026

### **Kabul ve Onay Sayfası**

Prof.Dr. Kemal Volkan ÖZDOKUR danışmanlığında, Aslıhan SÖKMEN tarafından hazırlanan bu çalışma 30/03/2026 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Nanobilim ve nanoteknoloji Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul oybirliği/oy çokluğu (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Sevtap ÇAĞLAR YAVUZ

Üye : Doç. Dr. Çağrı Ceylan KOÇAK

Üye : Prof. Dr. Kemal Volkan ÖZDOKUR

Yukarıdaki Yüksek Lisans Tezi Enstitü Yönetim Kurulunun .... / .... / 20... tarih ve ...../..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

**Prof. Dr. Kemal Volkan ÖZDOKUR**  
Enstitü Müdür V.

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, şekil ve tabloların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## Bilimsel Etięe Uygunluk Sayfası

” Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Modifiye Edilmiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Yüzeylerin Hazırlanması , Karakterizasyonu ve Fotoelektrokatalitik Uygulamasının Araştırılması” tezim tarafımca intihal tespit programı ile incelenmiştir. Buna göre tezimde bilimsel etik ihlali ve intihal olarak nitelendirilebilecek herhangi bir durum olmadığını taahhüt ederim.

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir biçimde elde edildiğini; aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi beyan ederim. 30/02/2026

(İmza)

ASLIHAN SÖKMEN

## ÖZET

# **Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MODİFİYE EDİLMİŞ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> YÜZEYLERİN HAZIRLANMASI , KARAKTERİZASYONU VE FOTOELEKTROKATALİTİK UYGULAMASININ ARAŞTIRILMASI**

**ASLIHAN SÖKMEN**

**Yüksek Lisans Tezi, Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,**

**Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Kemal Volkan ÖZDOKUR**

**II. Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Emre YAVUZ**

**2026 54 sayfa**

Bu çalışmada Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile modifiye edilmiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yüzeylerinin hidrotermal yöntem ile hazırlanması ve bu yüzeylerin yapısal, morfolojik ve fotokatalitik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Yeni parlatılmış Al plakalar uygun boyutlarda kesilerek, 470 °C’ de kül fırınında 2 saat boyunca tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Yüzeyde oksidasyon yoluyla oluşan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tabakası daha sonra hidrotermal metod ile modifiye edilmiştir. Krom kaynağı olarak Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> indirgen olarak formaldehit çözücü olarakta distile su kullanılmıştır. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yüzeyleri üzerine farklı oranlarda kromat çözeltileri hazırlanarak hidrotermal yöntemle sentezi gerçekleştirilmiştir. Yine hidrotermal süresi olarak 170 °C sıcaklıkta ile 1, 2, 3, 4, 5, 6 saat denenmiştir. Elde edilen malzemelerin yüzeylerinin yapısal ve optik karakterizasyonuna XRD, SEM, UV spektroskopisi analizleriyle gerçekleştirilmiştir. Daha sonra elde edilen yüzey fotolektrokataliz yöntemiyle test edilmiştir. Bu amaçla, model boya olarak kullanılan Rhodamin B ve NaCl içeren sulu çözelti kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, modifiye yüzeyin Rhodamin B boyasının parçalanmasında yüksek katalitik aktivite gösterdiği görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , tavlama, hidrotermal yöntem

## ABSTRACT

### PREPARATION, CHARACTERIZATION, AND INVESTIGATION OF THE PHOTOELECTROCATALYTIC APPLICATION OF Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MODIFIED Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SURFACES

ASLIHAN SÖKMEN

Master's Thesis, Erzincan Binali Yıldırım University, Institute of Science and  
Technology,

Department of NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY

Advisor: Prof. Dr. Kemal Volkan ÖZDOKUR

Co-advisor: Ass. Prof. Dr. Emre YAVUZ

2026, 54 pages

In the present study, Cr<sub>2</sub> O<sub>3</sub> -modified Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> surfaces were prepared via a hydrothermal synthesis route, and their structural, morphological, and photocatalytic properties were systematically investigated. Freshly polished aluminum plates were cut into appropriate dimensions and subjected to annealing at 470 °C for 2 hours in a muffle furnace. The Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> layer formed on the surface through thermal oxidation was subsequently modified using a hydrothermal treatment. Sodium chromate (Na<sub>2</sub> CrO<sub>4</sub> ) served as the chromium precursor, formaldehyde as the reducing agent, and distilled water as the solvent. Hydrothermal syntheses were conducted with chromate solutions of varying concentrations at 170 °C for 1, 2, 3, 4, 5, and 6 hours. The structural and optical characteristics of the resulting materials were analyzed using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and UV–visible spectroscopy. The photocatalytic performance of the modified surfaces was evaluated through a photoelectrocatalytic degradation test employing Rhodamine B as a model dye in an aqueous NaCl medium. The experimental results demonstrated that the Cr<sub>2</sub> O<sub>3</sub> -modified Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> surfaces exhibited significantly enhanced catalytic activity toward the degradation of Rhodamine B, indicating their potential applicability in photocatalytic and environmental remediation processes.

**Keywords:** Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> , Cr<sub>2</sub> O<sub>3</sub> , annealing, hydrothermal synthesis, photocatalysis

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans sürecim boyunca engin bilgi ve tecrübesiyle bana yol gösteren, akademik gelişimime büyük katkı sağlayan değerli danışman hocam Kemal Volkan Özdokur'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Nanoteknoloji alanındaki desteği, anlayışı ve yönlendirmesi çalışmalarımın şekillenmesinde önemli bir rol oynamıştır. Bu süreçte her zaman kapısını açık tutarak beni destekleyen, bilgi ve tecrübelerini paylaşmaktan çekinmeyen kıymetli hocamlarım Öğretim üyesi Dr. Çiğdem Eden'e ve Öğretim üyesi Dr. Esra Keklikler'e teşekkür ederim. Aynı yolda birlikte ilerlerken motivasyonumu artıran, bilgi paylaşımları ve dostluğuyla süreci benim için daha kolay ve keyifli hâle getiren doktora arkadaşım Işıl Çolak'a minnettarım. Bugüne kadar her adımında yanımda olan, sabırları ve sevgileriyle güç veren aileme, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen eşime ve bana ilham kaynağı olan minik oğlum Ege'ye ve minicik kızım Ece'ye gönülden teşekkür ederim. Onların varlığı, bu çalışmayı tamamlamamdaki en büyük motivasyon kaynağı olmuştur.

Bu süreçte emek veren, katkısı bulunan tüm kişilere ayrıca teşekkür ederim.

ASLIHAN SÖKMEN

# İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
İÇİNDEKİLER .....	iv
TABLolar DİZİNİ .....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	vii
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> yüzeylerin modifikasyon gerekliliği .....	1
1.2. Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> yüzeylerin modifikasyon gerekliliği .....	2
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE VE İLGİLİ ÇALIŞMALAR .....	3
2.1. Fotokataliz .....	3
2.1.1. Fotokatalitik verimliliği etkileyen faktörler .....	6
2.1.1.1. Katalizör yüzey alanı .....	6
2.1.1.2. Işık yoğunluğu ve süresi .....	7
2.1.1.3. Ph ve sıcaklık .....	8
2.1.1.4. Katalizör konsantrasyonu ve kirletici parçalanması .....	9
2.1.2. Fotokatalizörde yapısal modifikasyon stratejileri .....	10
2.1.2.1. Yüzey modifikasyon yöntemleri .....	11
2.1.2.2. Fotokatalizör hazırlama .....	12
2.1.3. Fotokatalizör olarak kullanılan yarıiletkenler .....	13
2.1.3.1. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	14
2.1.3.2. Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	17
3. YÖNTEM .....	20
3.1. Materyaller .....	20
3.2. Yöntem .....	20
3.2.1. Temizleme .....	20
3.2.2. Tavlama .....	21
3.2.3. Hidrotermal .....	22
3.3. Karakterizasyon .....	23
3.3.1. XRD .....	23
3.3.2. SEM .....	24

4. BULGULAR.....	25
4.1.Karakterizasyon analiz sonuçları.....	25
4.2 XRD sonuçları .....	34
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	39
KAYNAKÇA .....	40

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Yarıiletken fotokataliz mekanizması .....	3
Şekil 2. İletkenler, yarıiletkenler ve yalıtkanlar için basit band diyagramı.....	4
Şekil 3. Fotokatalik bozunmanın mekanizması.....	6
Şekil 4. Fotokatalizör hazırlama yöntemlerinin sınıflandırılmasını .....	11
Şekil 5. Hidrotermal reaktör .....	13
Şekil 6. $Al_2O_3$ kristalografik yapısı ve atomik düzenlenmesi .....	15
Şekil 7 Çeşitli uygulamalar ile ilgili $Al_2O_3$ nanopartiküller.....	16
Şekil 8. $Cr_2O_3$ birim hücre gösterimi .....	19
Şekil 9. XRD cihazı (X-ray Diffraction, yani X-ışını kırınımı cihazı) .....	23
Şekil 10. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) .....	24
Şekil 11. Yıkanmış Al plakanın 5000X görüntüsü.....	25
Şekil 12. Yıkanmış Al plakanın 10000X görüntüsü.....	26
Şekil 13. Yıkanmış Al plakanın 120000X görüntüsü .....	28
Şekil.14. $Al_2O_3$ plakanın görüntüsü 30000X görüntüsü .....	29
Şekil 15. $Al_2O_3$ plakanın farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.....	30
Şekil 16. $Cr_2O_3$ modifiye edilmiş $Al_2O_3$ farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.....	31
Şekil 17. Yalın $Al_2O_3$ ve $Cr_2O_3$ modifiye $Al_2O_3$ plakanın XRD spektrumları.....	35
Şekil 18. Farklı $Na_2CrO_4$ miktarlarının $Al_2O_3$ - $Cr_2O_3$ kompozit yapısının fotoelektrokatalitik performansına etkisi.....	35
Şekil 19 Farklı hidrotermal sürelerinin $Al_2O_3$ - $Cr_2O_3$ kompozit yapısının fotoelektrokatalitik performansına etkisi.....	36
Şekil 20 Farklı hidrotermal sıcaklıklarının $Al_2O_3$ - $Cr_2O_3$ kompozit yapısının fotoelektrokatalitik performansına etkisi .....	37
Şekil 21 Modifiye plakanın fotokatalitik, elektrokatalitik ve fotoelektrokatalitik performanslarının karşılaştırılması .....	38

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

İOP	İleri oksidaasyon prosesleri
UV	Ultra viole
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alüminyum oksit
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Krom(III) oksit
(DIW)	Deiyonize su
TCP/IP	Transmission Control Protocol/Internet Protocol
TUİK	Türkiye İstatistik Kurumu
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu
Ss	Standart sapma
sd	Serbestlik derecesi
%	Yüzde
(ICDD)	Uluslararası Kırınım Veri Merkezi

# 1.GİRİŞ

Enerji gereksinimindeki hızlı artış, doğal kaynakların sınırlı oluşu ve çevresel kirliliğin giderek ciddi boyutlara ulaşması, sürdürülebilir dönüşüm teknolojilerine olan ihtiyacı kaçınılmaz hâle getirmiştir. Özellikle güneş enerjisi gibi yenilenebilir kaynakların kimyasal süreçlerde doğrudan değerlendirilmesini amaçlayan fotoelektrokataliz, çevreci bir teknoloji olarak giderek daha fazla önem kazanmaktadır. Fotoelektrokatalitik sistemlerde, yarı iletken yüzeylerde ışık etkisiyle oluşan yük taşıyıcılarının verimli şekilde ayrılması ve yüzey reaksiyonlarına etkin biçimde yönlendirilmesi, sürecin genel performansını belirleyen temel unsurlar arasında yer almaktadır. Bu doğrultuda, gelişmiş ışık absorpsiyonuna sahip, kararlı ve yüksek verimli yüzeylerin tasarlanması, güncel fotokatalitik ve fotoelektrokatalitik çalışmaların odak noktalarından biri hâline gelmiştir.

Bu çerçevede  $Al_2 O_3$  , yüksek kimyasal direnç ve termal kararlılık özellikleriyle dikkat çeken önemli bir oksit malzemedir. Ancak sahip olduğu geniş bant aralığı nedeniyle görünür ışığa karşı yeterli duyarlılık göstermemesi,  $Al_2 O_3$  'ün doğrudan fotokatalitik uygulamalarda kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu özellik,  $Al_2 O_3$  'ün aktif bir yarı iletken olarak değil, daha çok yapısal bütünlüğü yüksek bir destek malzemesi olarak değerlendirilmesini gerekli kılmaktadır. Destek malzemesi olarak kullanıldığı durumlarda  $Al_2 O_3$  yüzeyinin uygun yöntemlerle modifiye edilmesi, fotoelektrokatalitik etkinliğin artırılmasında belirleyici bir unsur olmaktadır.

## 1.1. $Al_2 O_3$ Yüzeylerin Modifikasyonunun Gerekliği

$Al_2 O_3$  , sahip olduğu yüksek yüzey kararlılığı ve kimyasal direnç özellikleri sayesinde farklı yarı iletken fazların kararlı bir zemin üzerinde yapılandırılmasına olanak sağlayan önemli bir malzemedir. Ancak herhangi bir yüzey modifikasyonu uygulanmadığında, ışığa karşı pasif bir davranış sergilediğinden yüzeyinde fotokatalitik süreçler etkin biçimde gerçekleşmemektedir. Bu nedenle  $Al_2 O_3$  yüzeyinin belirli metal oksitlerle kaplanması ya da fonksiyonel gruplarla zenginleştirilmesi, yüzeyin ışıkla etkileşime girebilen aktif bir yapıya dönüştürülmesi açısından gerekli görülmektedir.

Bu tür yüzey düzenlemelerinde  $Cr_2 O_3$  , sahip olduğu optik ve elektronik özellikler nedeniyle dikkat çeken bir bileşen olarak öne çıkmaktadır.

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  , görünür bölgedeki ışığı absorplama yeteneği, yüksek kimyasal dayanımı ve yarı iletken karakteri sayesinde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  yüzeylerinin ışık altında aktif hâle getirilmesinde uygun bir kaplama malzemesi olarak değerlendirilmektedir.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  arasında oluşan arayüz yapısı, her iki malzemenin özelliklerini birleşik bir sistem içerisinde bir araya getirerek daha uyumlu bir yük transfer mekanizmasının oluşmasına katkı sağlayabilir. Böyle bir heteroyapının elde edilmesi, hem ışık soğurma kapasitesinin artırılması hem de yük taşıyıcılarının ayrışmasının kontrol altına alınması açısından önem taşımaktadır.

## **1.2. $\text{Cr}_2\text{O}_3$ Modifikasyonunun Fotoelektrokatalitik Sistemlerdeki Önemi**

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  , görünür bölgedeki ışığı absorplayabilen ve redoks reaksiyonlarına etkin biçimde katılabilen bir yarı iletken olarak öne çıkmaktadır. Bu özellikleri sayesinde fotoelektrokatalitik uygulamalarda aktif bir faz görevi üstlenmektedir.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  'ün  $\text{Al}_2\text{O}_3$  yüzeyine kontrollü biçimde yerleştirilmesiyle oluşturulan heteroyapılar, yük taşıyıcılarının yüzeyde daha az kayıpla taşınmasına olanak sağlamaktadır. Bunun temel nedeni, iki oksit arasındaki arayüz yapısının yüklerin ayrışmasını kolaylaştırması ve uygun reaksiyon bölgelerine yönlendirilmesine katkı sunmasıdır.

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  kaplamasının yüzeyde oluşturduğu aktif bölgeler, oksidasyon ve indirgenme reaksiyonlarının daha düşük enerji engelleriyle ilerlemesine olanak tanımaktadır. Bu sayede  $\text{Al}_2\text{O}_3$  , tek başına sergileyemediği fotoelektrokatalitik yanıtı  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ile modifiye edildiğinde daha belirgin biçimde ortaya koyabilmektedir. Bu etkileşim; artan yüzey reaksiyon hızları, daha yüksek akım yoğunlukları ve uzun süreli kararlılık gibi çıktılarla kendini göstermektedir.

Bu araştırmanın amacı,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  yüzeylerinin  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ile modifiye edilerek ışık altında fotoelektrokatalitik açıdan daha etkin hâle getirilmesini sağlamaktır. Bu doğrultuda hazırlanan yüzeylerin yapısal, morfolojik ve kimyasal özellikleri ayrıntılı biçimde incelenmiş ve elde edilen bulgular doğrultusunda sistemin fotoelektrokatalitik performansı değerlendirilmiştir.

Bu çalışmanın önemini ortaya koyan başlıca unsurlar aşağıda sıralanmaktadır:

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  kaplamasının  $\text{Al}_2\text{O}_3$  yüzey kimyası üzerindeki etkilerinin sistematik olarak incelenmesi, elde edilen heteroyapının optik ve elektronik özelliklerinin karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi, fotoelektrokatalitik reaksiyonlarda arayüz mühendisliğinin rolünün anlaşılması,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  temelli malzemelerin çevre ve enerji uygulamalarında kullanılabilirliğinin araştırılması.

Bu tez çalışması kapsamında öncelikle  $Al_2O_3$  yüzeyleri belirli ön işlemlerden geçirilerek modifikasyona uygun hâle getirilmiştir. Daha sonra  $Cr_2O_3$  kaplaması kontrollü deneysel koşullar altında gerçekleştirilmiş ve elde edilen yüzeylerin yapısı çeşitli analitik yöntemlerle ayrıntılı olarak karakterize edilmiştir. Son aşamada ise hazırlanan malzemelerin fotoelektrokatalitik performansları ışık altında elektrokimyasal yöntemlerle değerlendirilmiş ve elde edilen sonuçlar farklı perspektiflerden yorumlanmıştır.

## 2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE VE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

### 2.1. Fotokataliz

Fotokataliz, güneş enerjisi ya da UV ışınımı yardımıyla kimyasal reaksiyonların hızlandırılmasını ve kirletici türlerin oksidasyonunu mümkün kılan ileri bir arıtma teknolojisi olarak tanımlanmaktadır. Yapılan bilimsel çalışmalar, fotokataliz yönteminin su ve atık su arıtımında oldukça umut verici sonuçlar sunduğunu ortaya koymaktadır (M. Bodzek vd., 2012). Fotokatalizör ise ışıkla etkileşime girdiğinde aktif hâle geçen ve yüzeyinde güçlü yükseltgen ya da indirgen ortamların oluşmasını sağlayan bir yarı iletken malzeme olarak ifade edilmektedir.

Bilindiği üzere elektriksel iletkenlik, atomların değerlik bandında bulunan elektronların iletkenlik bandına geçmesiyle meydana gelmektedir. İletken maddelerde değerlik bandı ile iletkenlik bandı birbiriyle bitişik konumda bulunurken, yalıtkanlarda bu iki bant arasında oldukça geniş bir enerji aralığı yer almakta ve bu durum elektron geçişini zorlaştırmaktadır. Yarı iletkenlerde ise bant aralığı yalıtkanlara kıyasla daha dar olduğundan, elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçişi termal, elektriksel ya da ışık gibi dış etkiler yardımıyla daha kolay gerçekleşebilmektedir. Elektron geçişinin ışık etkisiyle meydana geldiği bu tür malzemeler fotokatalizör olarak adlandırılmaktadır.

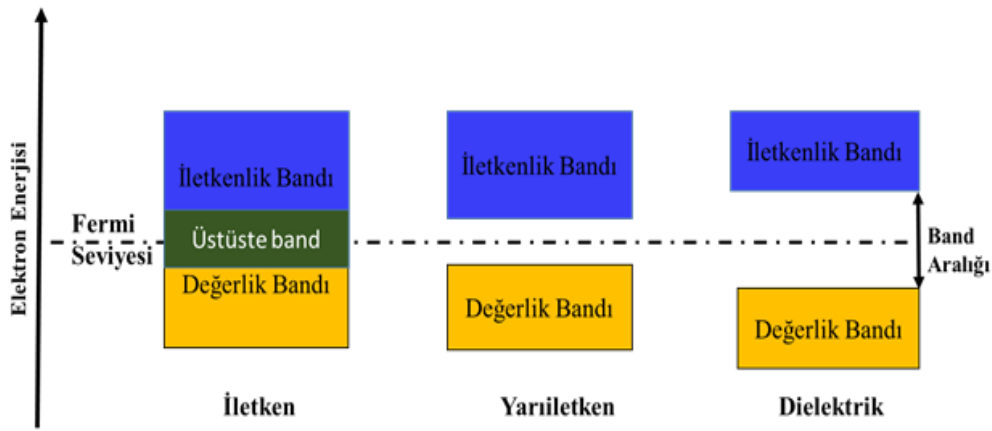


Şekil 1. Yarı iletken fotokataliz mekanizması (Burunkaya, 2012)

Bir yarı iletkende elektronun iletkenlik bandına yükselmesiyle değerlik bandında oluşan boşluğun yükseltgeme (oksidasyon) gücü, elektronun indirgeme gücüne kıyasla daha yüksek olmaktadır. Bu nedenle yarı iletken yüzeyine adsorplanan türlerle ilk etkileşime giren yapılar çoğunlukla bu elektron boşluklarıdır.

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), yüksek derecede reaktif olan hidroksil radikallerinin oluşturduğu oksidatif etkiye dayanmaktadır. İOP'ler arasında yer alan heterojen fotokataliz yöntemi, düşük enerjili UV-A ışınımı ve bir yarı iletkenin varlığında, su ve havadaki organik kirleticilerin CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ve HCl gibi daha küçük moleküllere ayrışmasını sağlayan etkili bir tekniktir. Bu süreçte gerçekleşen fotokatalitik oksidasyon sayesinde, gaz ya da sıvı fazda bulunan organik kirleticiler kısmen ya da tamamen zararsız bileşiklere dönüştürülmektedir (Herrmann vd., 1993; Bahnemann vd., 1994; Mills vd., 1997; Pichat, 1997; Guillard vd., 1999; Bahnemann, 2004).

Organik kirleticilerin fotokatalitik yöntemle giderilmesi, ortam koşullarında gerçekleştirilebilmesi, yalnızca enerji girdisi ve atmosferik oksijen gerektirmesi, bunun dışında ilave kimyasal maddelere ihtiyaç duyulmaması nedeniyle ekonomik bir yöntem olarak değerlendirilmektedir.



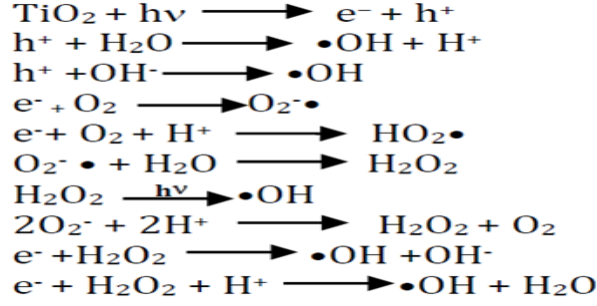
Şekil 2. İletkenler, yarıiletkenler ve yalıtkanlar için basit band diyagramı

TiO<sub>2</sub>'nin fotokatalitik uygulamalarda en yaygın kullanılan ve en yüksek verimi sağlayan malzemelerden biri olmasının temelinde sahip olduğu çeşitli üstünlükler yer almaktadır. Bu kapsamda TiO<sub>2</sub>; yüksek kararlılığı, çözünmezliği, suda dağılılabirliği, düşük maliyeti, kimyasal olarak inert yapısı, toksik olmaması ve güçlü oksidatif özellikleri ile öne çıkmaktadır (Suib, 2013).

Bununla birlikte titanyum dioksitin yarı iletken tabanlı bir fotokatalizör olarak en belirgin dezavantajı, yaklaşık 3,2 eV değerindeki geniş bant aralığına sahip olması ve güneş ışığının yalnızca yaklaşık %5'lik kısmını soğurabilmesidir. Bu sınırlılığı aşmak amacıyla metal oksitlerle birleştirme (Ibhadon vd., 2008; Liao vd., 2008), manyetik ferrit–aktif karbon sistemleri üzerine biriktirme (Wang vd., 2010), kompozit malzeme sentezi (Wang vd., 2007; Woan vd., 2009; Yüce vd., 2017) ve yüzey modifikasyonu (Kaya vd., 2017) gibi farklı yaklaşımlar geliştirilmiştir.

Görünür ışık altında fotokatalitik aktivitenin artırılmasına yönelik olarak  $TiO_2$  'nin metal (Ag, Pt, Cr, V, Se, Fe vb.) ve ametal (B, C, S, F, N vb.) elementlerle katkılanması yaygın biçimde uygulanmaktadır. Metal iyon katkılanması, elektron–boşluk çiftlerinin yeniden birleşme olasılığını azaltması ve yük taşıyıcılarının taşınım mesafesini kısaltması yoluyla fotokatalitik etkinliği artırmaktadır. Özellikle geçiş metal iyonları, bant aralığının daraltılması ve  $TiO_2$  aktivitesinin yükseltilmesi amacıyla en sık tercih edilen katkı türleri arasında yer almaktadır. Bu iyonlar çoğunlukla kristal örgüde  $Ti^{4+}$  iyonlarının yerini almakta ve değerlik bandına elektron kazandırarak ya da bant aralığı içerisinde yeni ara enerji seviyeleri oluşturarak  $TiO_2$  'yi görünür ışık bölgesinde aktif hâle getirmektedir. Ayrıca metal iyonları, yüzeydeki yük taşıyıcılarının yeniden birleşme hızını yavaşlatarak fotokatalitik aktivitenin artmasına katkı sağlamaktadır. Katkılayıcı iyonlar, elektronlar ve boşluklar için birer tuzak merkezi gibi davranmaktadır. Bu konuya ilişkin çok sayıda çalışma bulunmakta olup, bazı araştırmacılar metal iyonlarının  $TiO_2$  aktivitesini artırdığını belirtirken, bazıları ise metal katkılanmasının fotokatalitik aktivite üzerinde olumsuz etkiler oluşturabildiğini rapor etmiştir (Dila Kaya vd., 2020).

Metal katkılı fotokatalizörlerin düşük ısıl dirence sahip olması ve metal iyonlarının yük taşıyıcıları için yeni birleşme merkezleri oluşturabilmesi, araştırmacıları farklı katkılayıcı türlerine yöneltmiştir. Son yıllarda yapılan çalışmalar, N, C, S, B ve P gibi ametallerin uygun katkı iyonları olduğunu ortaya koymuştur (Ohno vd., 2004). Bu ametaller arasında ise azot katkılanması en yaygın biçimde tercih edilen yöntemdir (Asahi vd., 2001; Jagadale vd., 2008; Yalçın vd., 2010). Bunun temel nedeni, azot atomunun yarıçapının oksijen atomuna oldukça yakın olması, kararlı yapıda bulunması ve düşük iyonlaşma enerjisine sahip olmasıdır.



Şekil 3. Fotokatalitik bozunmanın mekanizması (Dila kaya vd., 2020)

## 2.1.1. Katalizörün verimliliğini etkileyen faktörler

### 2.1.1.1. Katalizör yüzey alanı

Geniş yüzey alanına sahip malzemeler, fotokatalitik reaksiyonlar için daha fazla aktif merkez sağlayarak süreç verimliliğinin artmasına olanak tanımaktadır. Yüzey alanının artırılması; kaplama teknikleri, plazma uygulamaları, ısıl işlemler ve farklı morfolojik düzenlemeler gibi çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilebilmektedir. İyonik sıvıların yüzey modifikasyonunda kullanılması ise, fotokatalitik özelliklerin iyileştirilmesi açısından hem yapı düzenleyici hem de etkinlik artırıcı bir unsur olarak çift yönlü avantaj sunmaktadır.

Bir yarı iletken malzeme ışığa maruz kaldığında, yüzeyde pozitif yüklü delikler ( $h^+$ ) oluşmakta ve bu delikler  $\text{OH}^-$  anyonlarıyla etkileşerek hidroksil radikallerinin meydana gelmesini sağlamaktadır. Su ve oksijenin bulunduğu ortamlarda oluşan bu radikaller, organik kirleticilerin oksidasyonu açısından son derece önemli reaktif türlerdir (Maqbool, 2024). Bu bağlamda, kaplama yüzey alanının artırılması doğrudan fotokatalitik aktivitenin geliştirilmesine katkı sunmaktadır. Artan özgül yüzey alanı, film yüzeyindeki hidroksil gruplarının yoğunluğunu yükselterek reaksiyon etkinliğini artırmaktadır.

Heterojen fotokataliz sürecinde, yarı iletken bir malzemenin ışık etkisi altında elektron-delik çiftleri ( $e^-/h^+$ ) oluşturduğu bilinmektedir. Negatif yüklü  $\text{OH}^-$  iyonları ile pozitif yüklü deliklerin ( $h^+$ ) etkileşimi sonucunda hidroksil radikalleri üretilmekte olup, bu türler fotokatalizör yüzeyinde güçlü oksitleyici ajanlar olarak görev yapmaktadır. Bu durum, fotokatalitik süreçlerin yüksek verimle gerçekleşmesine doğrudan katkı sağlamaktadır.

Sonuç olarak, iyonik sıvıların yüzey modifikasyonunda kullanılması, fotokatalitik performansın iyileştirilmesi açısından çok yönlü ve etkili bir yaklaşım sunmaktadır. Bu yöntem sayesinde, iyonik sıvıların özgün kimyasal özelliklerinden yararlanılarak çevresel iyileştirme başta olmak üzere çeşitli uygulamalarda malzemelerin işlevselliği ve etkinliği artırılabilmektedir (Chan vd., 2009).

#### **2.1.1.2. Işık Yoğunluğu ve Süresi**

Işık şiddeti ve ışığa maruz kalma süresi, özellikle kimyasal reaksiyonların ışık enerjisiyle başlatıldığı fotokatalitik süreçlerde belirleyici parametreler arasında yer almaktadır. Genel olarak daha yüksek ışık yoğunluğu ve daha uzun pozlama süreleri, bozunma hızının artmasına katkı sağlamaktadır. Fotokataliz mekanizmasında reaktan madde, ışık etkisiyle aktive edilmekte ve katalizörün kimyasal yapısı kalıcı olarak değişime uğramaksızın reaksiyon hızı artmaktadır. Buna karşılık, geleneksel termal kataliz sistemlerinde katalizörün aktif hâle geçebilmesi için ısı enerjisi gereksinim duyulmaktadır. Bu bağlamda temel fark, aktivasyonun fotokatalizde fotonlar, termal katalizde ise ısı yoluyla gerçekleşmesidir. Fotodegradasyon hızı, doğrudan ışık kaynağının yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Fotokatalizörün aktive edilmesi ve reaktif türlerin oluşabilmesi için daha fazla fotonun sisteme ulaşması, genellikle bozunma oranının yükselmesine neden olmaktadır. Ancak belirli bir optimum ışık şiddetinin üzerine çıkıldığında, ışık yoğunluğundaki artışın bozunma hızına anlamlı bir katkı sağlamadığı da görülmektedir. Bu optimum değer, hedef kirletici maddenin türüne ve kullanılan fotokatalizörün yapısal özelliklerine bağlı olarak farklılık gösterebilmektedir.

Benzer şekilde, ışığa maruz kalma süresi de fotokatalitik verimlilik üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir. Uzun süreli ışık uygulamaları, fotokatalizör tarafından daha fazla fotonun soğurulmasına ve buna bağlı olarak reaktif türlerin oluşumunun artmasına imkân tanımaktadır. Bununla birlikte belirli bir sürenin ardından bozunma hızının doyuma ulaşabileceği ve yalnızca sınırlı bir artış göstereceği bilinmektedir. Bu nedenle, optimum ışık yoğunluğunun ve pozlama süresinin belirlenmesi, fotokatalitik sistemlerin verimli bir şekilde işletilmesi açısından kritik öneme sahiptir (Aiza, 2024).

### 2.1.1.3. pH ve sıcaklık

Çözeltinin pH değeri ve sıcaklığı, fotokatalitik bozunma hızını doğrudan belirleyen temel parametreler arasında yer almaktadır. İleri oksidasyon prosesleri, özellikle atık su arıtımı gibi çevresel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmakta olup, bu süreçler yüksek derecede reaktif türlerin oluşturduğu oksidasyon mekanizmalarına dayanmaktadır. Bu reaksiyonlar genellikle ZnO, TiO<sub>2</sub>, CdS, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve WO<sub>3</sub> gibi yarı iletken fotokatalizörler tarafından katalize edilmektedir. Söz konusu fotokatalizörler, yoğun bir ışık kaynağı altında ve hava veya oksijen gibi oksitleyici türlerin varlığında foto-uyarılmaya uğrayarak aktif reaktif türlerin oluşumunu sağlamaktadır (Alkaim vd., 2014).

Atık sularda bulunan organik kirleticiler, oluşan bu reaktif türler aracılığıyla oksitlenerek etkin bir biçimde parçalanmakta ve ortamdaki uzaklaştırılmaktadır. Prosesin genel verimi; kullanılan yarı iletkenin türü, çözeltinin pH değeri ve ışık kaynağının şiddeti gibi birçok değişkene bağlı olarak farklılık göstermektedir. pH değeri, fotokatalizör yüzeyinin yük dağılımını ve kirletici türlerin yüzeye etkileşim mekanizmasını belirleyen en önemli faktörlerden biridir. Hedef kirleticiler ile fotokatalizör yüzeyi arasındaki adsorpsiyon davranışı ve etkileşim düzeyi, pH değişimine bağlı olarak önemli ölçüde değişebilmektedir.

Birçok fotokatalitik sistem için optimum pH aralığı, fotokatalizörün yüzey yükünün ve kimyasal yapısının bozunma mekanizmasına en uygun olduğu koşullarda ortaya çıkmaktadır. Yüzey yükünde meydana gelen pH kaynaklı değişimler ve kirletici türlerin iyonik formundaki farklılaşmalar, fotokatalitik verimde azalmaya neden olabilmektedir. Bunun yanı sıra, fotokatalizörün kararlılığı ve çözünürlük davranışı da pH değişimlerinden etkilenerek bozunma süresini ve sistemin etkinliğini doğrudan etkileyebilmektedir.

Sıcaklık ise reaksiyon kinetiğini doğrudan kontrol eden önemli bir parametre olup, fotodegradasyon süreçlerinin hızını belirleyici bir role sahiptir. Daha yüksek sıcaklıklarda yüzey reaksiyonlarının gerçekleşmesi için gerekli enerjinin artması nedeniyle, reaksiyon hızı genellikle yükselmektedir. Ancak aşırı sıcaklık değerleri, hem fotokatalizörün hem de hedef kirletici maddelerin termal bozunmasına yol açarak sistemin genel verimliliğinde düşüşe neden olabilmektedir.

Fotokatalitik reaksiyonlar için uygun sıcaklık aralığı çoğunlukla deneysel çalışmalarla belirlenmekte olup, bu değer; kullanılan fotokatalizörün yapısal özelliklerine, kirletici bileşiminin türüne ve reaksiyon ortamının koşullarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Ayrıca sıcaklık değişimleri, reaksiyon ortamının fiziksel özelliklerini de etkileyerek reaktan ve ürünlerin viskozitesi ile difüzyon hızlarını değiştirmekte ve bu yolla reaksiyon kinetiği üzerinde dolaylı bir etki oluşturmaktadır.

#### **2.1.1.4.Katalizör konsantrasyonu ve kirletici parçalanması**

Katalizör miktarı, kirletici bozunma verimini doğrudan belirleyen temel parametrelerden biridir. Güncel çalışmalar ve literatür verileri, uygun katalizör dozunun seçilmesinin bozunma hızını önemli ölçüde artırabildiğini ve kirletici gideriminde daha yüksek verimlilik sağladığını ortaya koymaktadır. Ancak katalizör konsantrasyonundaki artış ile ekonomik uygulanabilirlik arasında dengeli bir yaklaşım benimsenmesi gerekmektedir. Aşırı miktarda katalizör kullanımı, bozunma hızında doğrusal bir artış sağlamayabileceği gibi maliyet etkinliği açısından da azalan getirilerle sonuçlanabilmektedir.

Nanopartikül (NP) tabanlı fotokatalitik sistemler, dökme malzemelere kıyasla ayarlanabilir yüzey özellikleri ve yüksek reaktivite sunmaları nedeniyle özellikle boya giderimi gibi su arıtma uygulamalarında dikkat çekici bir potansiyel taşımaktadır. Nanopartiküller, sahip oldukları yüksek özgül yüzey alanı ve gelişmiş difüzyon özellikleri sayesinde katalitik proseslerde daha etkin bir performans sergilemektedir (Sudapalli vd., 2023). Bu üstün özellikler, daha düşük katkı miktarlarıyla dahi yüksek katalitik aktivite elde edilmesine olanak sağlamaktadır (Shabil vd., 2024). Elde edilen bu bulgular, grafen bazlı katalizörler gibi ileri nesil malzemelerin kullanımıyla çevresel iyileştirme süreçlerinde etkili, sürdürülebilir ve uzun ömürlü yöntemlerin geliştirilmesine önemli katkılar sunmaktadır (Aiza Maqbool, 2024).

## 2.1.2. Fotokatalizör yapısal modifikasyon stratejileri

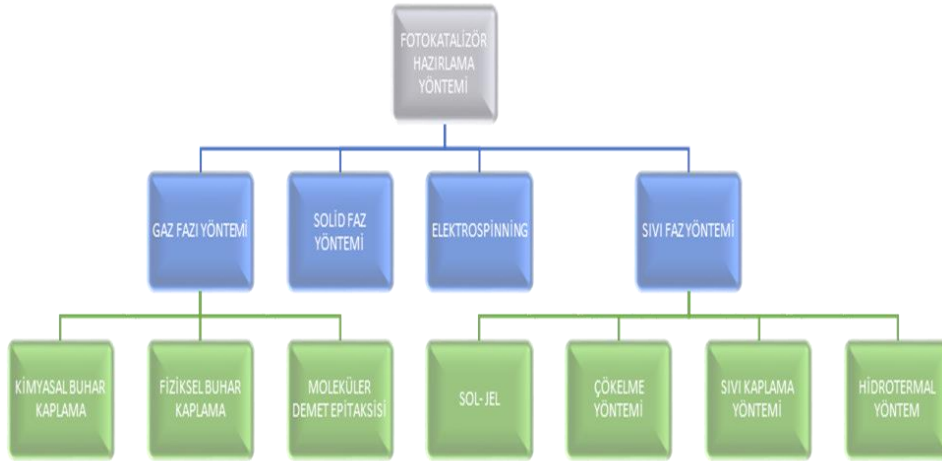
### 2.1.2.1. Yüzey modifikasyon işlemleri

Modern endüstride, kimyasal veya mekanik hasara maruz kalan malzemelerin bozulmadan korunması için çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Dünya genelinde üretim ve hizmet sektörlerinin büyük bölümü, metal bileşenlerin aşınması ve bozulması nedeniyle yüksek mali kayıplara uğramaktadır. Bu kayıpların önlenmesi amacıyla farklı yüzey modifikasyon teknikleri uygulanmaktadır. Bu teknikler arasında fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme, sol-jel, mikro ark oksidasyonu, elektrodepozisyon ve termal püskürtme yöntemleri yer almaktadır. Ancak her yöntemin uygulama alanlarını sınırlayan, kendine özgü avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır.

Yarı iletken morfolojisi, fotokatalitik performansında hayati bir role sahiptir. Boyutlarına göre yarı iletken malzemeler; 0 boyutlu (0D), 1 boyutlu (1D), 2 boyutlu (2D) ve 3 boyutlu (3D) olarak kategorize edilebilir ve bunların tümü, içsel yapısal avantajları nedeniyle üstün fotokatalitik aktivite gösterir [Gao vd., 2022; Lin vd., 2022]. 0D yarı iletkenler (örneğin nanopartiküller ve kuantum noktaları), mükemmel yukarı dönüşüm özellikleri, güçlü ışık-madde etkileşimleri, iyi indirgeme kabiliyeti ve ayarlanabilir optik özellikler gibi avantajlara sahiptir (Wang vd., 2022; Deng vd., 2023). Benzersiz avantajlarından yararlanan karbon (Zhao vd., 2023), siyah fosfor (Chen vd., 2023),  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Hu vd., 2023),  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (Cha vd., 2023), CdS (Qoabani vd., 2023), ZnS (Mansur vd., 2023) ve  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  kuantum noktaları ile Au nanoparçacıkları (Naseri vd., 2011), temiz enerji üretimi ve çevre iyileştirmeye yönelik yüksek verimli fotokatalizörlerin tasarımında uygulanmıştır. Hızlı yük transferi, mükemmel mekanik özellikler, yüksek uzunluk/çap oranı ve genişletilebilir yüzey işlevselliği gibi gözle görülür avantajlara sahip tek boyutlu yarı iletkenler (örneğin nanotüpler, nanoçubuklar, nanoteller ve nanofiberler) fotokatalitik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Lin vd., 2022; Li vd., 2023).

Fotokatalizör hazırlama ve yüzey modifikasyon işlemleri, fotokatalitik sistemlerin geliştirilmesinde kullanılan iki farklı ancak birbirini tamamlayan yaklaşımdır. Fotokatalizör hazırlama, fotokatalitik özellik gösteren yarı iletken malzemenin doğrudan sentezlenmesini kapsamakta olup; bu süreçte malzemenin kimyasal bileşimi, kristal yapısı, bant aralığı, partikül boyutu ve morfolojisi belirlenmektedir (Fujishima vd., 2008; Zhang vd., 2015). Sol-jel, hidrotermal, çöktürme, kimyasal buhar biriktirme ve elektrospinning gibi yöntemler yaygın

fotokatalizör sentez teknikleri arasında yer almaktadır (Chen vd., 2012; Li vd., 2019). Buna karşılık yüzey modifikasyonu, daha önceden sentezlenmiş bir fotokatalizörün yalnızca yüzey özelliklerinin değiştirilmesini ifade etmekte olup, temel amaç fotokatalitik aktivitenin artırılması, elektron–delik rekombinasyonunun azaltılması, yüzey reaktivitesinin yükseltilmesi ve görünür ışık duyarlılığının geliştirilmesidir (Low vd., 2017; Wang vd., 2020). Metal veya ametal katkılama, yüzey kaplama, plazma işlemleri, elektrodepozisyon ve mikro ark oksidasyonu gibi yöntemler yüzey modifikasyonuna örnek olarak verilebilir (Zaleska, 2008; Üstün vd., 2021). Bu iki yaklaşım birlikte kullanıldığında, fotokatalizörlerin yapısal ve yüzeysel özellikleri eş zamanlı olarak optimize edilmekte ve böylece fotokatalitik verimlilik önemli ölçüde artırılabilir (Hoffmann vd., 1995; Liu vd., 2022).



Şekil.4. Fotokatalizör hazırlama yöntemlerinin sınıflandırılmasını

### **Hidrotermal yöntem**

Hidrotermal yöntemde başlangıç maddeleri ve çözücü, kapalı bir kap içerisine konularak belirlenen sıcaklıklara kadar ısıtılır. Çözücü su olduğunda hidrotermal, alkol ya da başka bir organik çözücü olduğunda ise solvotermal yöntem olarak adlandırılır (Bekir Esen, 2011). Her ne kadar başlangıç maddelerinin çözücü içinde tam olarak çözünmesi istense de, çözünme olmadan da diğer şartların (sıcaklık, pH) kontrolüyle istenilen deneyler gerçekleştirilebilmektedir.

Son yıllarda hidrotermal yöntem, yumuşak kimyasal sentez yaklaşımı olarak öne çıkmış ve geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Bu yöntem, doğadaki bazı minerallerin oluşum süreçlerini taklit ederek, yüksek sıcaklık ve basınç altında sulu bir çözelti ortamında kristal oluşumunu sağlar. Hidrotermal yöntem; seramik malzemeler, tek kristaller ve organik atıkların işlenmesi gibi uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Aynı zamanda, düşük sıcaklıkta sinterleme süreçlerinin gerçekleştirilmesine olanak tanır. Bu yöntemin malzeme bilimi, yer bilimi, metalurji, fizik, kimya ve biyoloji gibi alanlardaki katkıları dikkat çekicidir (Yang ve Park, 2019).

Hidrotermal yöntemin artan önemi ve yaygın kullanımı, bu yöntemin sürekli iyileştirilmesini teşvik etmiştir. Reaksiyon kinetiklerini geliştirmek için mikrodalga enerjisi (Melo vd., 2015; Li vd., 2016), mekanik karıştırma (Athayde, 2016; Yuan vd., 2016) ve elektrik alanları (Sheikholeslami vd., 2015; Sheikholeslami vd., 2016) gibi yenilikçi tekniklerin entegrasyonu, bu yöntemin daha ekonomik ve etkili hâle gelmesini sağlamıştır. Özellikle mikrodalga hidrotermal yöntemi, son yıllarda büyük ilgi görmüş ve hidrotermal süreçlerdeki sıcaklık dengesizliklerini başarılı bir şekilde telafi etmiştir. Bu yöntem, seramik oksitlerin kristal boyutu, morfolojisi ve aglomerasyonu üzerinde hassas bir kontrol sunmakta; aynı zamanda başlangıç malzemelerinin oranı, reaksiyon sisteminin pH'ı, reaksiyon süresi ve sıcaklık gibi parametrelerin optimize edilmesine olanak tanımaktadır.

Hidrotermal yöntemin avantajları arasında, hammaddelere kıyasla daha iyi homojenlik sağlanması, üretim için düşük sıcaklıkların yeterli olması ve yeni malzemeler ile özelliklerin elde edilebilmesi yer almaktadır.

Hidrotermal yöntemin uygulama süreci, reaksiyon ortamı olarak sulu bir çözeltinin kullanıldığı kapalı bir sistemde gerçekleştirilir. Bu durumda sistem, ısıtılarak ve basınçlandırılarak yüksek sıcaklık ve basınç koşullarına ulaştırılır. Bu işlem, genellikle çözünmesi güç maddelerin çözünmesi ve yeniden kristalleşmesi sürecini içermektedir.

Sonuç olarak, hidrotermal yöntem, hem geleneksel hem de modern malzeme sentez süreçlerinde önemli bir yere sahiptir. Mikrodalga hidrotermal yöntem gibi yenilikçi yaklaşımların entegrasyonu, bu yöntemin etkinliğini artırarak geniş bir uygulama alanı sunmaktadır. Bu bağlamda, hidrotermal tekniklerin geliştirilmesi ve daha geniş kapsamlı uygulamalara uyarlanması, malzeme biliminin gelecekteki gelişimi için kritik bir rol oynayacaktır.



Şekil.5 hidrotermal reaktör (Dr. çiğdem eden)

### 2.1.3 Fotokatalizör Olarak Kullanılan Yarıiletkenler

Yarı iletken metal oksit bir katalizörün bir başka metal oksit üzerine yayılmasıyla yüzey alanının ve mekanik direncin artırılması fikri, birçok araştırmacı tarafından uygulanmıştır. Ancak altlık olarak kullanılan metal oksidin, özellikle kalay oksitle temas eden ara yüzeylerde yük taşıyıcı yoğunluğunun artması nedeniyle katalizörün oksidasyon etkinliği üzerinde sinerjik bir etki oluşturduğu düşünülmektedir. Yarı iletken metal oksitler, ısı veya fotonlar tarafından uyarılmaları sonucunda valens bandı enerji seviyesindeki elektronların iletim bandı enerji seviyesine geçerek serbest elektronlara dönüştüğü elektron konfigürasyonlarına sahiptir.

Fotokatalizde kullanılan yapılar; metal oksitler, yarı iletken nanoyapılar ve kompozit sistemler gibi çeşitli malzeme gruplarından oluşmaktadır. Bu kapsamda başlıca fotokatalitik yapılar;  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CuO$  ve  $SnO_2$  gibi metal oksit nanoyapıları (Tuncay Dikici vd., 2019),  $AgS$  katkılı  $TiO_2$  nanotüpleri gibi katkılandırılmış nanoyapılar (Taner vd., 2016), aktif karbon destekli  $CdS$  gibi destekli fotokatalizörler (MS İzgi vd., 2020) ve metal-organik iskeletler (MOF'ler) olarak ifade edilmektedir (Rahmat Hidayat vd., 2022). Bu yapıların ortak özellikleri arasında yüksek yüzey alanı, güçlü ışık soğurma kapasitesi ve gelişmiş fotokatalitik aktivite yer almaktadır. Araştırmalar genellikle malzemelerin bant aralığını daraltarak ve çeşitli katkılama stratejileri uygulayarak fotokatalitik performansın artırılmasına odaklanmaktadır.

Son zamanlarda atık su arıtımında en etkili alternatif yöntemlerden birinin fotokataliz olduğu belirlenmiştir. Bu yöntemde, UV ışığı ile uyarılan bir yarı iletken sayesinde atık sulardaki zararlı bileşikler buldukları ortamda parçalanarak su, karbon dioksit ve mineral tuzlar gibi zararsız son ürünlere dönüştürülmektedir. Fotokatalizör olarak kullanılan yarı

iletkenler arasında ticari  $TiO_2$  'nin en uygun seçenek olduğu gösterilmiştir. Bununla birlikte,  $TiO_2$  'nin fotokatalitik açıdan yüksek etkinliğine rağmen, işlem sonrasında çözelti ortamından ayrılmasının güç olması nedeniyle ticari kullanımına yönelik ilginin giderek azaldığı bildirilmektedir (Asil Türk vd., 2007).

$TiO_2$  , ultraviyole (UV) ışık ile uyarıldığında fotoaktif özellik göstererek organik bileşiklerin parçalanmasını sağlayabilen bir yarı iletkenidir. Isı ve ışık etkisi altında  $TiO_2$  ; su arıtımında, kendi kendini temizleyen ve buğulanmayan yüzeylerin geliştirilmesinde, fotokimyasal kanser tedavisinde ve hava temizleme süreçlerinde kullanılabilir. Ancak  $TiO_2$  'nin yüksek bant aralığı, geniş dalga boyu aralığında UV ışınlarının etkin bir şekilde absorplanmasını sınırlandırmakta ve bu durum pratik uygulamalarda belirli kısıtlamalar oluşturmaktadır (Li vd., 2011). Sınırlamaların aşılması amacıyla  $TiO_2$  üzerinde çeşitli yüzey modifikasyonları uygulanmıştır.

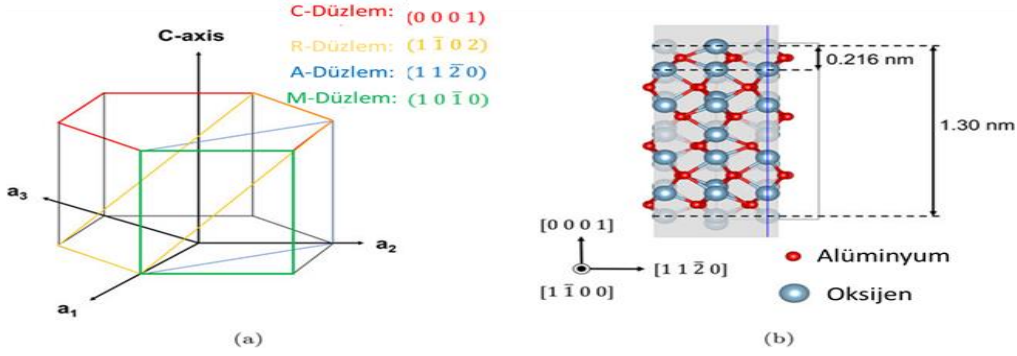
Özellikle bir boyutlu nano yapılar (nanoçubuklar, nanotüpler vb.), elektron transferini artırmak ve yüzeydeki elektron–delik çiftlerinin yeniden birleşmesini azaltmak açısından önem taşımaktadır. Ayrıca,  $TiO_2$  içerisine farklı elementlerin veya oksitlerin katılması, bant aralığını düşürerek UV ışığını daha etkili emmesini sağlamaktadır (Marimuthu vd., 2016; Moradi vd., 2016).

### **2.1.3.1. $Al_2O_3$**

Alüminyum oksit ( $Al_2 O_3$  ) nanopartikülleri (NP'ler), farklı alanlardaki geniş uygulama yelpazeleri nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Yüksek mekanik mukavemet, sertlik ve kimyasal kararlılık gibi üstün özellikleri sayesinde modern endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca petrol endüstrisinde çeşitli katalitik olarak aktif komplekslerin oluşturulmasında ve endüstriyel emisyonların arıtılmasında da kullanılmaktadır.  $Al_2 O_3$  , oda sıcaklığında inerttir ve sıradan kimyasal reaktiflerde çözünmez. Mükemmel aşınma direnci gösterir ve yüzey kalitesi cilalanabilecek düzeydedir. Literatürde  $Al_2 O_3$  'ün çeşitli allotropları bildirilmiştir. Alüminyum oksit ( $Al_2 O_3$  ), kimyasal olarak kararlı, toksik olmayan ve atık alüminyum kutularından sentezlenebildiği için nispeten ekonomiktir; ancak farmasötik atık suların arıtımında yaygın olarak kullanılmamaktadır (Peeak vd., 2015).

Alüminyum oksit ( $Al_2 O_3$  ), yüksek kimyasal kararlılığı, mekanik sertliği, geniş yüzey alanı ve termal dayanımı ile fotokataliz uygulamalarında önemli bir malzeme olarak öne çıkmaktadır.

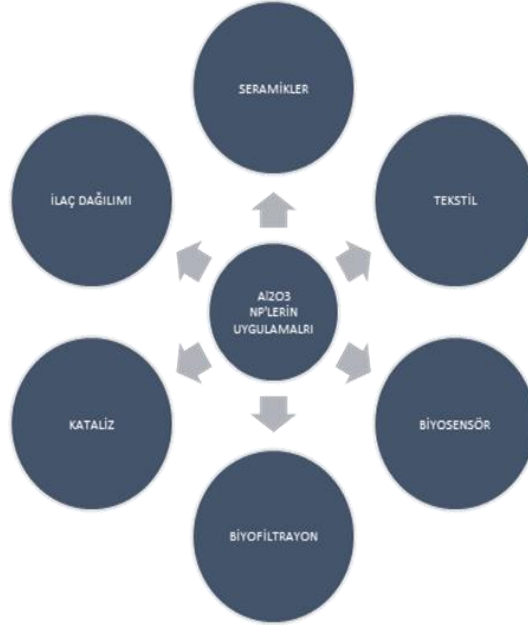
Fotokataliz bağlamında  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , kendisi doğrudan güçlü bir ışık emici yarı iletken olmasa da, destek malzeme veya kompozit sistemlerde kritik bir rol oynar. Özellikle  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  veya  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  gibi aktif metal oksitlerle birleştirildiğinde,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'ün yüksek yüzey alanı ve kimyasal inertliği, fotokatalitik tepkimelerin gerçekleştiği yüzey alanını artırarak kirletici moleküllerin adsorpsiyonunu destekler ve yük taşıyıcıların etkin ayrışmasını kolaylaştırır.



Şekil.6  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kristalografik yapısı ve atomik düzenlenmesi (Yadav vd. 2022)

Nano boyutlu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  partikülleri, yüksek yüzey enerji ve porozite sayesinde hem yüzey reaksiyonlarının kinetiğini iyileştirir hem de organik kirleticilerin fotokatalitik bozunma süreçlerine katılımını artırır (Pauline, 2021).  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bazlı kompozit sistemlerde, elektron-delik çiftlerinin rekombinasyonu, oksijen boşlukları ve yüzey modifikasyonları ile azaltılabilir; bu durum, görünür ışık altında fotokatalitik verimliliğin yükselmesine olanak tanır (Suteu vd., 2009). Ayrıca  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , tekstil ve boya endüstrilerinden kaynaklanan atık sularındaki organik boyar maddelerin parçalanması, fenolik bileşiklerin oksidatif degradasyonu ve suyun fotokimyasal ayrıştırılması gibi uygulamalarda etkin bir destek matrisi görevi görür.

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 'ün fotokatalizörlerdeki rolü yalnızca yüzey destekleyici olarak sınırlı değildir; doplama, kompozit ve heteroyapı stratejileri ile birlikte kullanıldığında, fotokatalitik aktiviteyi doğrudan artırabilecek yapısal avantajlar sağlar. Örneğin  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  veya  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  heteroyapıları, yük taşıyıcıların etkin ayrışmasını optimize ederek organik kirleticilerin hızlı ve verimli bozunmasına katkıda bulunur (Pauline, 2021). Bu nedenle  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nanoyapı kontrolü, yüzey modifikasyonu ve kompozit tasarımı ile desteklenen fotokataliz sistemlerinde hem çevresel hem de enerji temelli uygulamalarda kritik bir malzeme olarak kabul edilmektedir (Piconi vd., 2021; Suteu vd., 2009).



Şekil.7 Çeşitli uygulamalar ile ilgili Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartiküller (Sundurganan vd., 2023)

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 'ün yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapısı, organik boyar maddelerin (örneğin metilen mavisi ve RhB gibi) fotokatalitik ayrışmasında destek olarak önemli avantaj sağlamaktadır. TiO<sub>2</sub> –Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> –SiO<sub>2</sub> seramik kompozit sisteminde yapılan bir çalışmada, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 'ün TiO<sub>2</sub> parçacıklarının aglomerasyonunu önleyerek daha yüksek aktivite ve yeniden kullanım imkânı sağladığı rapor edilmiştir (Hua K. vd., 2024). Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, katalizörlerde destek matrisi olarak yaygın biçimde kullanılmakta; örneğin hidrokarbon dönüşüm reaksiyonlarında metal oksit parçacıklarının homojen şekilde dağılması için kararlı bir yapı sağlamaktadır (Teimouri Z. vd., 2021).

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (gama-alümina), metal destekli katalizörlerde yüzey özellikleri ve yüksek yüzey alanı nedeniyle ideal bir destek malzemesi olarak kabul edilmektedir. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 'ün yüksek termal kararlılığı, modifiye katalizörlerde (örneğin metal oksit yüklemelerinde) destek malzemesi olarak uzun ömürlü kullanım sağlamaktadır. Bir çalışmada, farklı kalsinasyon sıcaklıklarının  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzerindeki yüzey alanı, porozite ve stabiliteye etkisi sistematik olarak incelenmiştir (Al-Tabbakh vd., 2023).

$Al_2O_3$ , tek başına fotokatalizör olarak ideal bir yarı iletken olmasa da, destek malzemesi olarak oldukça etkilidir; yüksek yüzey alanı ve iyi gözenekliliği sayesinde kirleticilerin adsorpsiyonunu desteklemekte,  $TiO_2$  ve  $Ga_2O_3$  gibi ışığa duyarlı malzemelerle birlikte kullanıldığında fotokatalitik performansı artırabilmektedir.

Ayrıca yüksek termal ve kimyasal kararlılığı, katalizörlerin uzun ömürlü ve tekrarlanabilir şekilde çalışmasına olanak tanımaktadır.

### 2.1.3.2 $Cr_2O_3$

$Cr_2O_3$ , katalizörler, süperkapasitör elektrotları, hidrojen sorpsiyon sistemleri, pigmentler ve güneş enerjisi soğurucuları gibi birçok farklı alanda yaygın kullanım alanına sahip, kritik öneme sahip bir inorganik malzemedir (Pauline, 2021). Bu geniş kullanım çeşitliliği,  $Cr_2O_3$ 'ün yüksek termal ve kimyasal kararlılığı, mekanik sertliği, oksidasyona karşı dirençli yapısı ve yarı iletken karakteri gibi kendine özgü fiziksel ve kimyasal özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Katalitik uygulamalarda  $Cr_2O_3$ , özellikle oksidasyon ve indirgenme reaksiyonlarında yüksek seçicilik ve uzun süreli kararlılık göstermektedir. Süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak tercih edilmesi, yüksek yüzey alanı ve uygun iletkenlik özellikleri sayesinde enerji depolama performansını artırmakta ve sistem verimliliğini iyileştirmektedir. Hidrojen sorpsiyon uygulamalarında ise yüksek absorpsiyon kapasitesi ve çevrim kararlılığı ön plana çıkmaktadır.

Pigment olarak kullanımı üstün renk stabilitesi ve kimyasal dayanım sağlarken, güneş soğurucularındaki uygulamaları geniş ışık soğurma aralığı ve fototermal etkinliği sayesinde fotovoltaik sistemlerin verimliliğine katkı sunmaktadır (Ban, 2021; Pauline, 2021).

$Cr_2O_3$  üretiminde yaygın olarak kullanılan geleneksel yöntemler, genellikle alkali metal dikromat veya  $CrO_3$ 'ün termal bozunmasına dayanmaktadır. Bu süreçler, yüksek saflıkta ürün elde edilmesine olanak tanımakla birlikte, hem hammadde hem de enerji açısından yoğun kaynak tüketimi gerektirmekte ve ciddi çevresel sorunlara yol açmaktadır.

Geleneksel üretim yaklaşımı çoğunlukla kromit cevherinin kavrulması, ardından su süzme işlemi ve çok kademeli buharlaştırma ile kristalleştirme aşamalarını içermektedir. Bu

çok basamaklı yapı, üretim verimliliğini sınırlamakta ve özellikle büyük ölçekli uygulamalarda maliyetleri artırmaktadır. Ayrıca üretim sırasında ortaya çıkan Cr(VI) içeren toksik atıklar, çevre ve insan sağlığı açısından önemli riskler oluşturmaktadır.

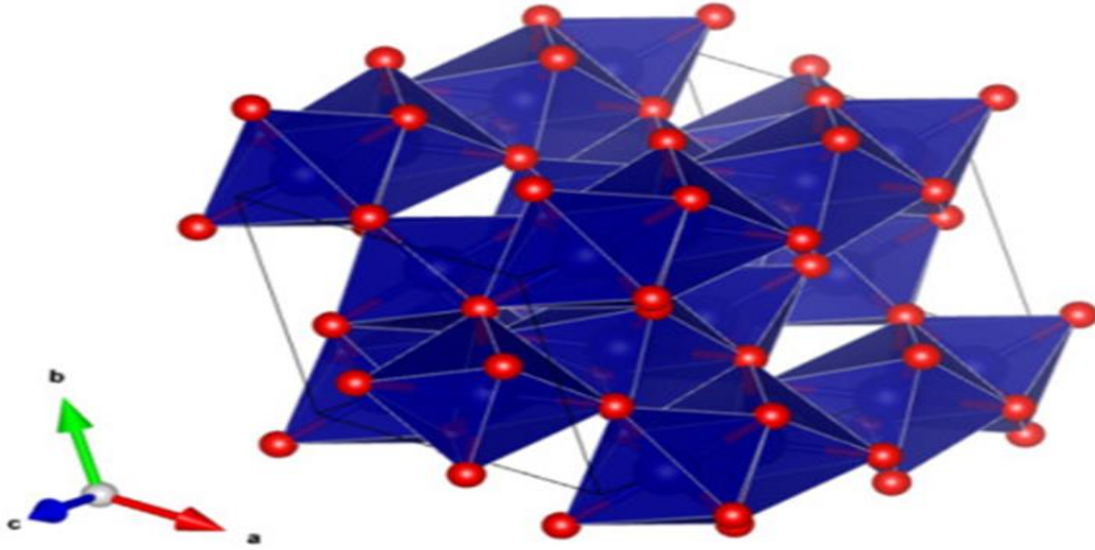
Bu olumsuzlukların giderilmesi amacıyla son yıllarda  $Cr_2O_3$  sentezinde sonokimyasal, sol-jel (Lyons vd., 2013), solvotermal (Pauline, 2021), mikrodalga reflü ve çöktürme gibi alternatif yöntemler üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu teknikler,  $Cr_2O_3$ 'ün morfolojisi, yüzey alanı, parçacık boyutu ve kristal yapısının kontrollü biçimde ayarlanmasına olanak sağlayarak, farklı uygulamalara özel optimize edilmiş malzemelerin elde edilmesini mümkün kılmaktadır (Lyons vd., 2013; Pauline, 2021).

Sonokimyasal ve solvotermal yöntemler özellikle nanoyapılı ve yüksek yüzey alanına sahip  $Cr_2O_3$  üretiminde etkili olurken, sol-jel ve mikrodalga reflü teknikleri daha homojen morfoloji ve kontrollü kristal büyümesini desteklemektedir (Lyons vd., 2013; Pauline, 2021). Bununla birlikte, bu alternatif yöntemlerin büyük bir bölümü hâlen altı değerlikli krom bileşiklerinin kullanımını gerektirmekte, dolayısıyla çevresel riskleri ve üretim zorluklarını tamamen ortadan kaldıramamaktadır. Ayrıca ölçeklenebilirlikleri sınırlı olup, büyük hacimli üretimlerde maliyet ve proses kontrolü açısından ek güçlükler ortaya çıkmaktadır.

Bu nedenlerle  $Cr_2O_3$ 'ün doğrudan kaynağından, çevre dostu ve enerji açısından verimli yöntemlerle sentezlenmesi günümüzde büyük önem taşımaktadır (Pauline, 2021).

Bu tür yaklaşımlar, toksik atık oluşumunun azaltılmasına katkı sağlarken aynı zamanda üretim verimliliğini ve elde edilen malzemenin performans özelliklerini geliştirmeyi hedeflemektedir (Lyons vd., 2013; Pauline, 2021).

Güncel çalışmalar,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  üretiminde nanoteknoloji ile yeşil kimya yaklaşımlarını bir araya getirerek, sürdürülebilir ve yüksek performanslı malzemelerin geliştirilmesine odaklanmaktadır.



Şekil 8.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  birim hücre gösterimi (Sackey vd. 2021)

### **3.MATERYAL VE YÖNTEM**

#### **3.1.Materyal**

Bu çalışmada,  $Al_2 O_3$  numunelerin yüzeylerinin fotokatalitik ve elektrokimyasal performanslarını artırmak amacıyla tavlama ve hidrotermal sentez yöntemlerinin birlikte kullanıldığı bir kaplama süreci uygulanmıştır. Bu kapsamda  $CrNa_2 O_4$  ve formaldehit (HCHO) kullanılarak hidrotermal koşullar altında yüzeyde  $CrO_3$  oluşumu sağlanmıştır.

#### **3.2. Yöntem**

Bu çalışmada,  $Al_2 O_3$  plakalar üzerine  $Cr_2 O_3$  kaplama işlemi hidrotermal yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar üç aşamada yürütülmüştür:  $Al_2 O_3$  plakaların ön hazırlık süreci, hidrotermal çözelti hazırlanması ve hidrotermal kaplama parametrelerinin optimizasyonu.

##### **Fotoelektrokatalitik Çalışmalar**

Fotoelektrokatalitik karakterizasyon çalışmaları,  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  RhB ve 2,5 g NaCl içeren iyonik ortamda, iki elektrotlu hücre konfigürasyonunda gerçekleştirilmiştir. Bu düzenekte modifiye Al plaka çalışma elektrodu olarak değerlendirilirken, karşı elektrot olarak Ti plaka tercih edilmiştir.

##### **$Al_2 O_3$ Plakaların Ön Hazırlık Süreci**

$Al_2 O_3$  plakaların yüzeylerinin temizlenmesi amacıyla numuneler sırasıyla 10 dakika metanol, 10 dakika etanol ve 10 dakika aseton içeren çözeltilerde ultrasonik banyoda temizlenmiştir. Bu işlemin ardından numuneler oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kurutma sürecini takiben  $Al_2 O_3$  plakalar,  $470 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 1 saat süreyle kül fırınında tavllanmış ve daha sonra doğal soğuma ile oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur.

## **Hidrotermal Çözelti Hazırlanması**

Hidrotermal kaplama işleminde kullanılacak öncü çözelti,  $\text{Cr}_2 \text{Na}_2 \text{O}_4$ , deiyonize su (DIW) ve formaldehit belirli oranlarda karıştırılarak hazırlanmıştır. Karışım manyetik karıştırıcı yardımıyla homojen bir çözelti elde edilene kadar karıştırılmıştır.

## **Hidrotermal Kaplama Parametrelerinin Belirlenmesi**

Hidrotermal sentezin ilk aşamasında,  $\text{Cr}_2 \text{Na}_2 \text{O}_4$  öncü maddesinin miktarının kaplama ve yapı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla sırasıyla 2,5 g, 5,0 g, 7,5 g ve 10,0 g  $\text{Cr}_2 \text{Na}_2 \text{O}_4$  kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu aşamadaki tüm deneylerde hidrotermal işlem sıcaklığı 170 °C olarak sabit tutulmuştur.

İkinci aşamada, en uygun öncü madde miktarının belirlenmesinin ardından  $\text{Cr}_2 \text{Na}_2 \text{O}_4$  miktarı 7,5 g olarak sabitlenmiş ve yalnızca hidrotermal fırında kalma süresi değiştirilmiştir. Bu kapsamda numuneler 1, 2, 3, 4, 5 ve 6 saat sürelerle 170 °C sıcaklıkta hidrotermal işleme tabi tutulmuştur.

Son aşamada ise  $\text{Cr}_2 \text{Na}_2 \text{O}_4$  miktarı 7,5 g ve hidrotermal işlem süresi 3 saat sabit tutulmuş, yalnızca işlem sıcaklığı değiştirilmiştir. Bu doğrultuda numuneler sırasıyla 150, 160, 170, 180 ve 190 °C sıcaklıklarda hidrotermal koşullarda sentezlenmiştir.

### **3.2.2 Tavlama**

Tavlama, malzemelerin mikroyapısal bütünlüğünü iyileştirmek, üretim sürecinde oluşan iç gerilmeleri azaltmak, kristal kusurlarını minimize etmek ve faz dönüşümlerini kontrollü biçimde yönlendirmek amacıyla uygulanan temel bir ısıl işlem tekniğidir. Bu işlem, genellikle belirli bir sıcaklıkta ve kontrollü atmosfer koşulları altında gerçekleştirilen ısıtma sürecini, ardından kontrollü bir soğutma aşamasını kapsamaktadır. Tavlama işlemi sonucunda malzemenin mekanik dayanımı, sünekliği ile birlikte elektriksel ve optik özelliklerinde de belirgin iyileşmeler elde edilebilmektedir.

Bu çalışma kapsamında,  $Al_2O_3$  numunelere 470 °C sıcaklıkta 1 saat süreyle tavlama işlemi uygulanmış ve işlem sonrasında numuneler doğal soğuma ile oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur.

Uygulama amacına ve malzeme türüne bağlı olarak tavlama işlemi; gerilim giderme, yeniden kristalleşme ve tam tavlama gibi farklı türlerde gerçekleştirilebilmektedir. Bu yöntem; metaller, seramikler, yarı iletkenler ve ince film yapılar gibi geniş bir malzeme grubunda yaygın olarak kullanılmakta olup, özellikle kristal yapı düzeninin artırılması ve yüzey kusurlarının azaltılması açısından önemli avantajlar sunmaktadır.

### **3.2.3. Hidrotermal**

Hidrotermal yöntem, yüksek sıcaklık ve basınç altında sulu çözelti ortamında gerçekleştirilen, kristal yapısı kontrollü malzemelerin sentezine olanak tanıyan etkili bir kimyasal üretim tekniğidir. Bu yöntemde reaksiyonlar kapalı bir sistem içerisinde gerçekleşmekte ve sıcaklık, süre, pH ve öncü madde derişimi gibi parametreler sentezlenen yapının kristal fazı, morfolojisi ve yüzey özellikleri üzerinde doğrudan etkili olmaktadır. Hidrotermal sentez, özellikle metal oksitlerin nanoyapılı ve homojen kaplamalar halinde elde edilmesi açısından önemli avantajlar sunmaktadır.

Bu çalışmada, tavlama işlemi uygulanmış  $Al_2O_3$  plakalar üzerine  $CrNaO_4$  ve formaldehit içeren çözelti kullanılarak hidrotermal yöntemle krom esaslı metal oksit kaplama gerçekleştirilmiştir. Uygulanan sıcaklık, süre ve öncü madde miktarına bağlı olarak  $Al_2O_3$  yüzeyi üzerinde homojen dağılımlı  $CrO_3 / Cr_2O_3$  esaslı bir kaplama yapısının oluştuğu belirlenmiştir. Elde edilen bu yapı, fotokatalitik ve elektrokimyasal uygulamalar için uygun aktif yüzey özellikleri kazandırmıştır.

### 3.3 KARAKTERİZASYON

#### 3.3.1 XRD



Şekil.9 XRD cihazı (X-ray Diffraction, yani X-ışını kırınımı cihazı)

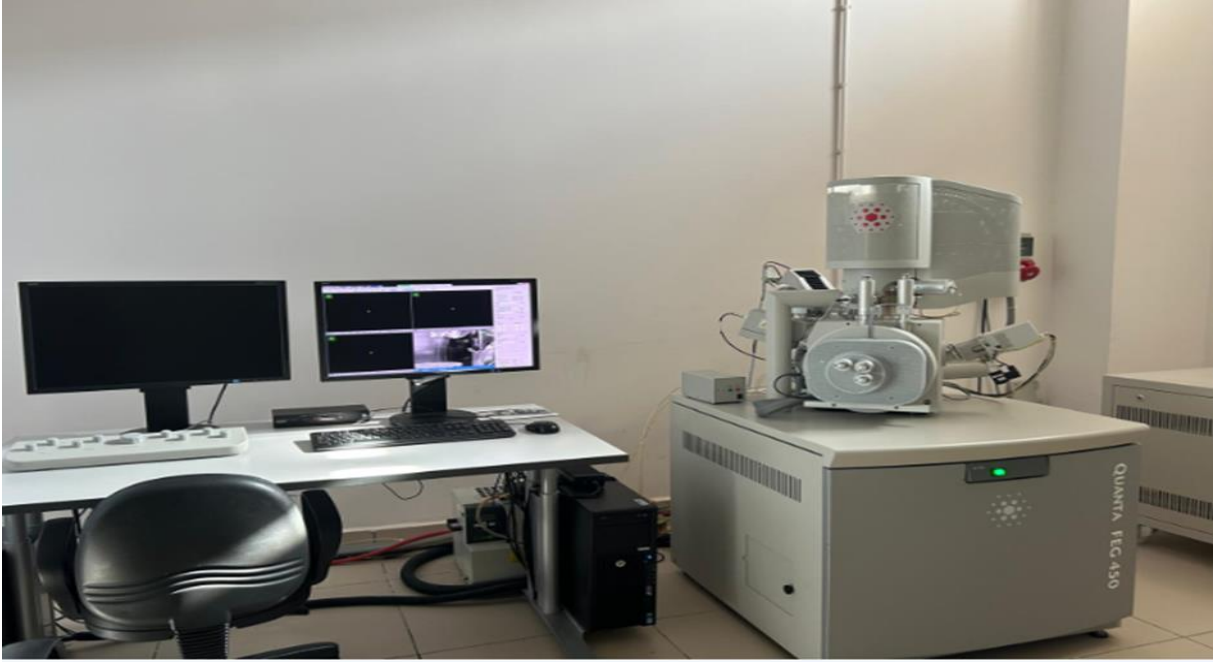
XRD cihazı (X-ray Diffraction, yani X-ışını kırınımı cihazı) malzemelerin kristal yapısını, faz bileşimini ve kristal boyutlarını belirlemek için kullanılan en yaygın analitik cihazlardan biridir. XRD'nin çalışma prensibi, Bragg yasasına ( $n\lambda = 2d \sin\theta$ ) dayanır. Bu yasa, X-ışınlarının kristal düzlemlerinden yansıyarak kırınım (difraksiyon) oluşturduğunu açıklar.

XRD cihazı, numuneye X-ışını gönderir. Bu ışınlar kristal kafes düzlemlerinden saçılır ve belirli açılarda yapıcı girişim oluşturur. Dedektör, bu açılarda meydana gelen yoğunluk değişimlerini kaydeder. Ortaya çıkan difraktogram (XRD paterni), malzemenin kristal yapısına özgüdür — tıpkı bir “parmak izi” gibidir.

#### **XRD ile Belirlenebilen özellikler**

Kristal fazlarının tanımlanması, Kristal yapı tipi (kübik, hekzagonal, monoklinik, vb.) Kristal boyutu ve mikrogerilmeler, Kafes parametreleri ve birim hücre bilgisi Amorf ve kristalin malzeme ayrımı Yönlendirme (tekstür) analizi

### 3.3.2 SEM



Şekil.10 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

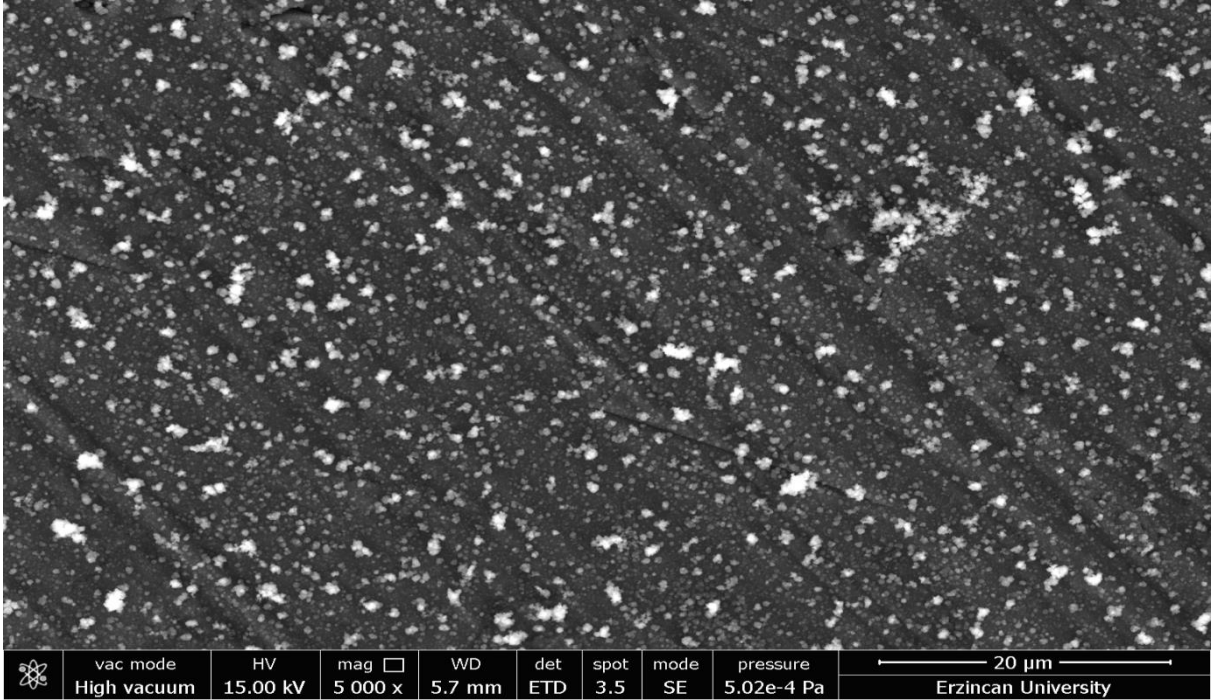
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), yüksek enerjili elektronların çok küçük bir alana odaklanarak parçacık yüzeyini taraması prensibine dayanır. SEM, vakum ortamında oluşturulan ve elektromanyetik lenslerle inceltelen elektron demeti aracılığıyla incelenecek malzemeyi analiz etme ve yüksek çözünürlüklü görüntüler elde etme imkânı sağlar. SEM analizinde görüntü elde edilmesi, yüksek voltajla hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taranması sırasında elektronlar ile numune atomları arasındaki çeşitli etkileşimler sonucu oluşan sinyallerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerden geçirilerek katot ışınli tüp ekranına aktarılması ile gerçekleşir.( Suzuki vd., 2002)

Yüksek vakum altında hızlandırılan elektronlar, manyetik lensler aracılığıyla incelenecek numune üzerine odaklanır. Elektronlar ile numune atomları arasındaki çeşitli etkileşimler sonucunda geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları ve X-ışınları oluşabilir. Bu sinyaller, uygun algılayıcılarla toplanarak ekrana aktarılır ve görüntü elde edilir. SEM’de genellikle ikincil elektronlar görüntü oluşturmak için kullanılır. Elde edilen görüntülerden, tanecik boyutu ve taneciklerin yerleşimi hakkında hem mikro hem de nano ölçekte iki boyutlu ayrıntılı bilgiler elde edilebilmektedir.( Ateş ., 2018)

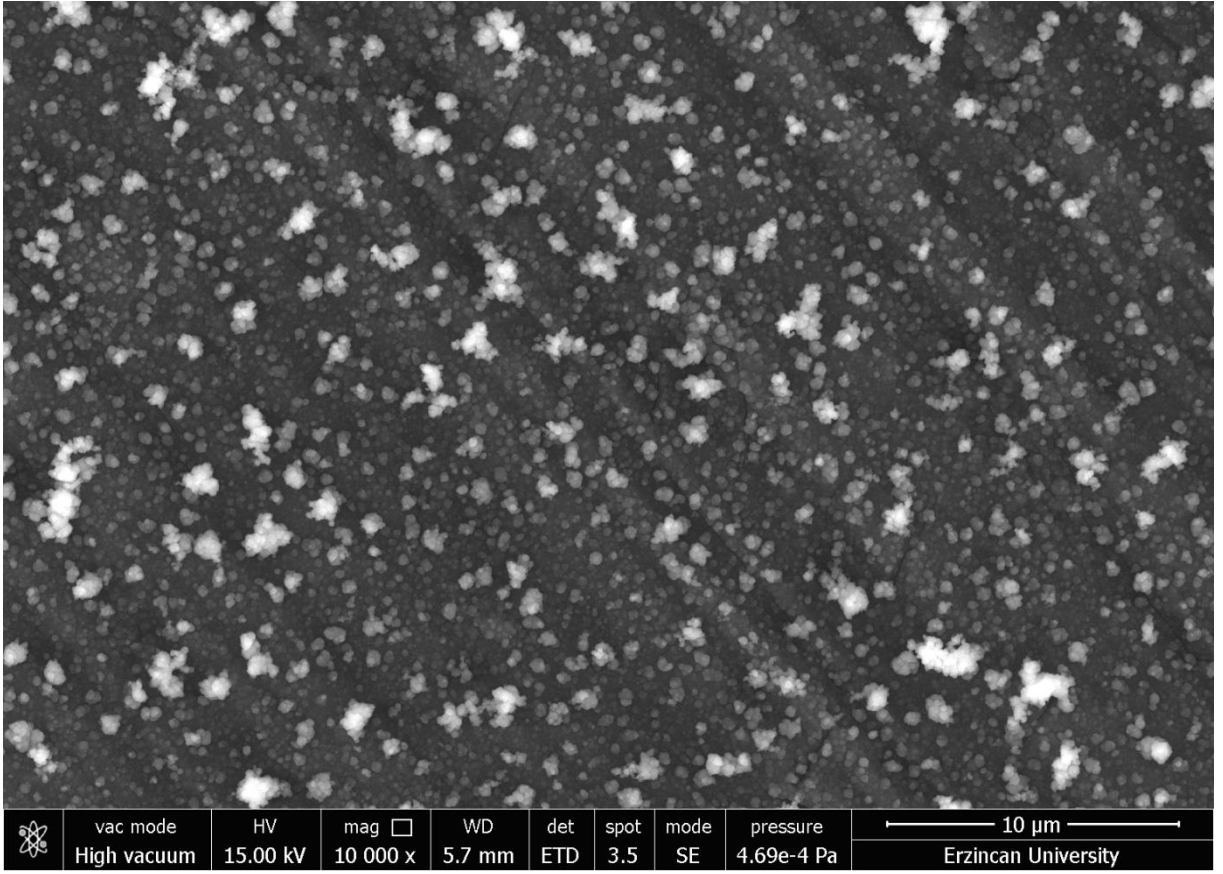
## 4. BULGULAR

### 4.1. Taramalı elektron Mikroskobu Sonuçları

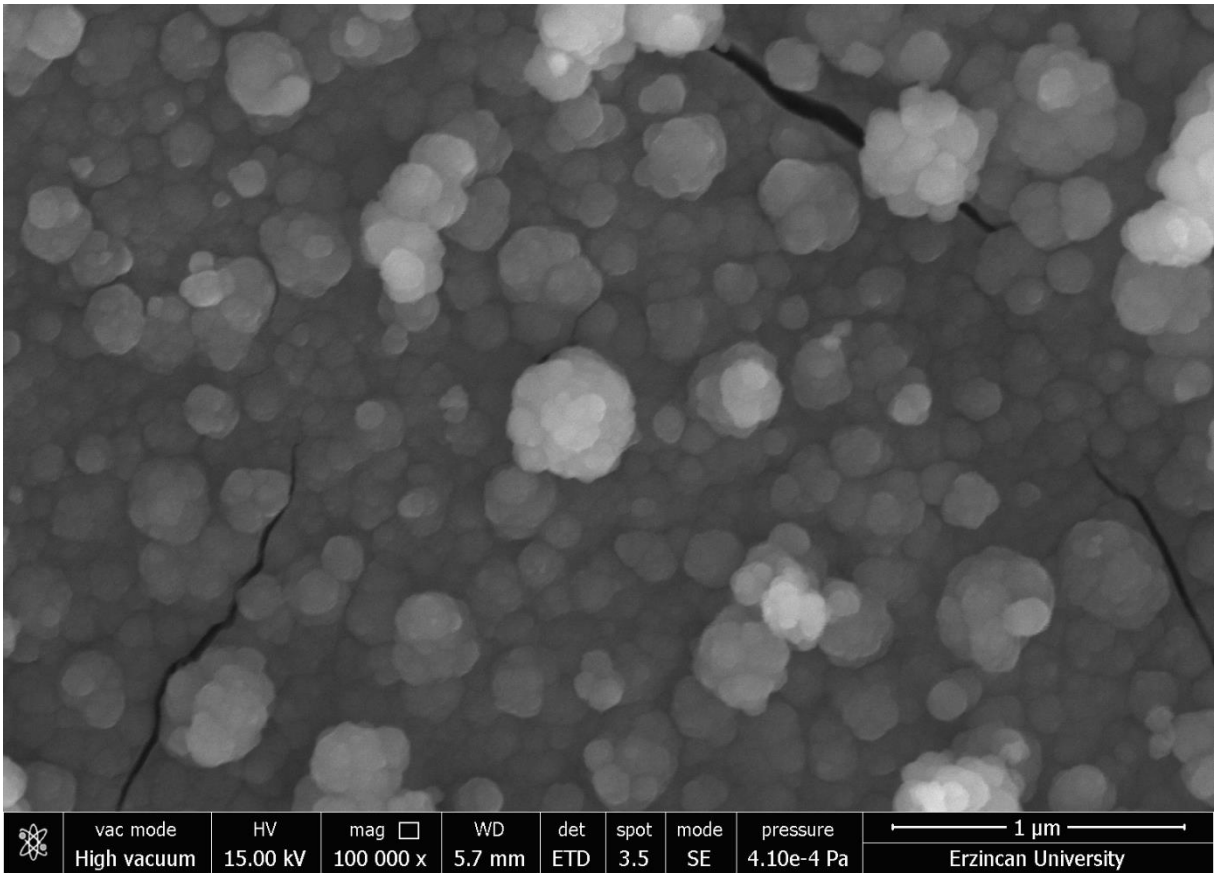
Tez kapsamında yapılan ilk çalışmalar modifiye yüzeyin morfolojik özelliklerinin incelenmesi olmuştur. Bu amaçla, yıkanmış Al plaka, tavllanmış Al plaka, ve  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  kaplı plakaların SEM görüntüleri kaydedilmiştir. Şekil 11'de görüldüğü üzere, Al plaka üzerinde mikro çapta pulcuklar görülmektedir. Genel olarak yüzey pürüzsüz görünmektedir. Tavlama işleminden sonra Al plakaların yüzeyinde 3 boyutlu dikdörtgen yapılar görünmektedir. Bu yapıların çapları 300 nm civarındadır. Bu durum yüzeyin değiştiğini ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  yapının yüzeyde büyüdüğünü göstermektedir. Ayrıca bu çubukların oluşturduğu girinti ve çıkıntılar nedeniyle yüzey alanı artmıştır. Bu yüzey daha sonra  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ile modifiye edildiğinde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  çubukların üzerinde iğne şeklinde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nano-yapıların büyüdüğü görülmektedir. Bu durum yüzeyin  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ile modifiye olduğunu göstermektedir.

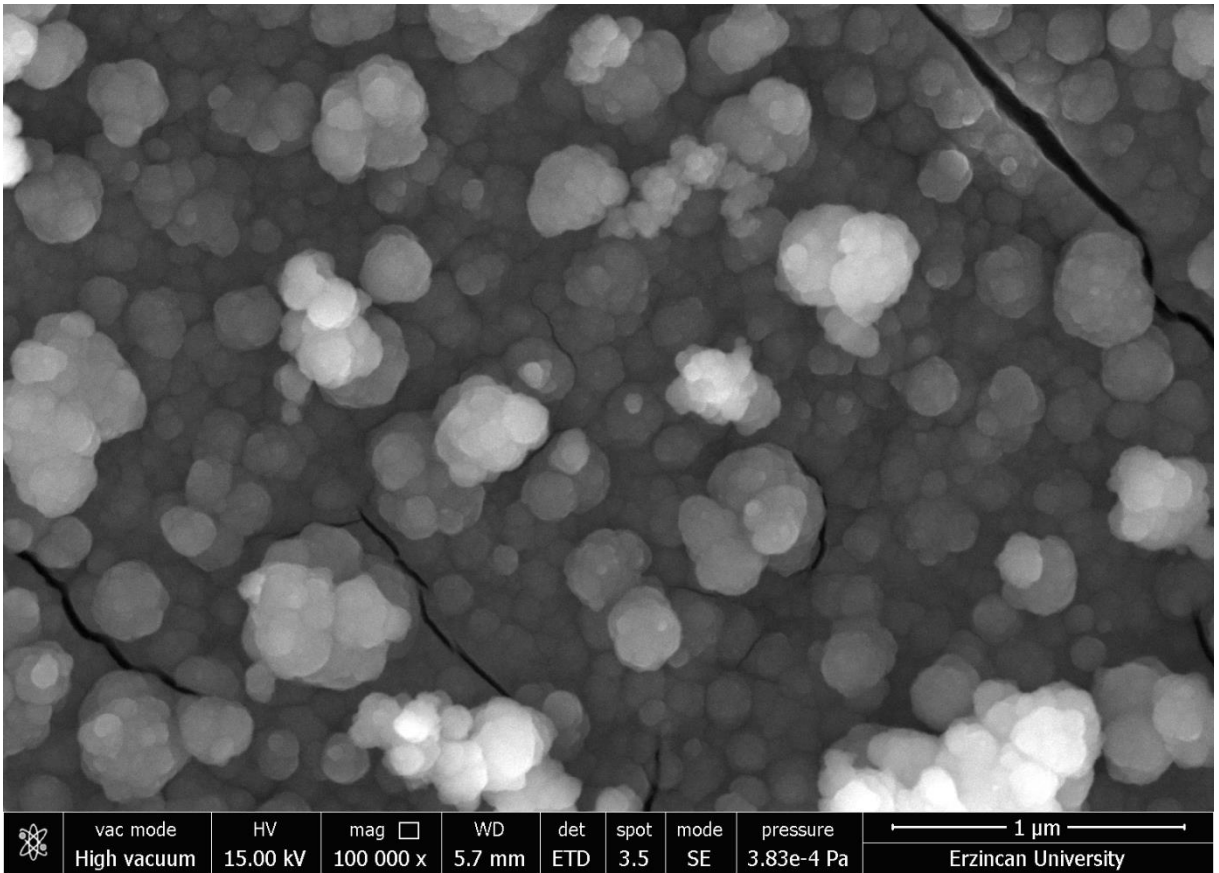
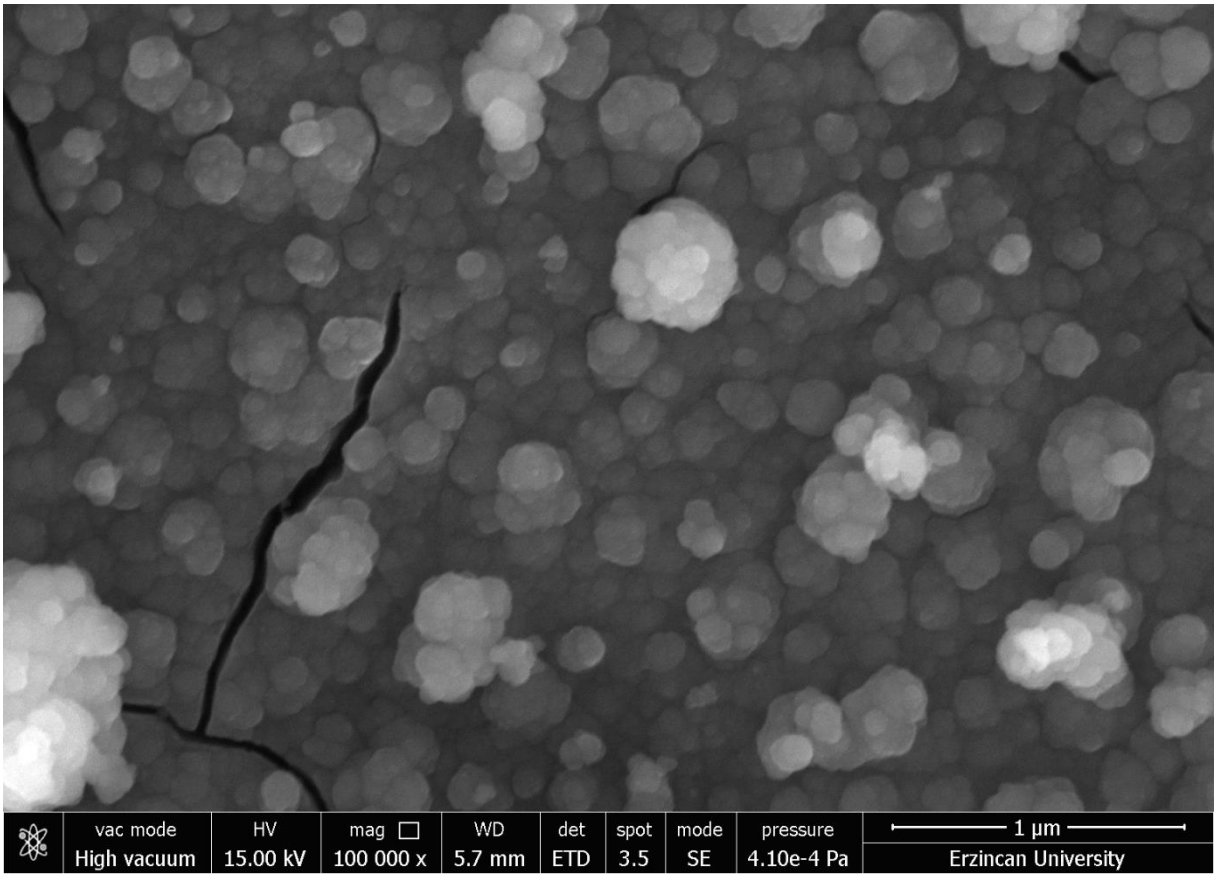


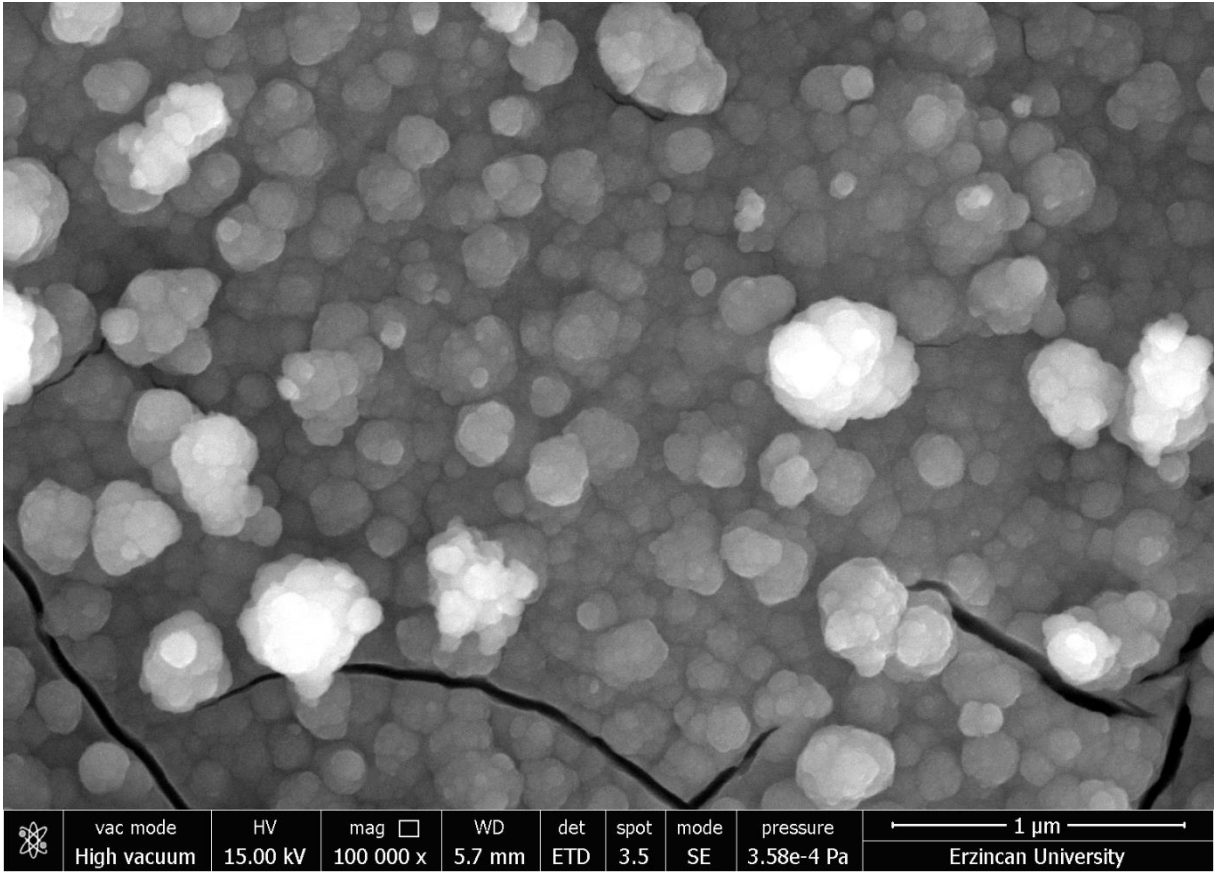
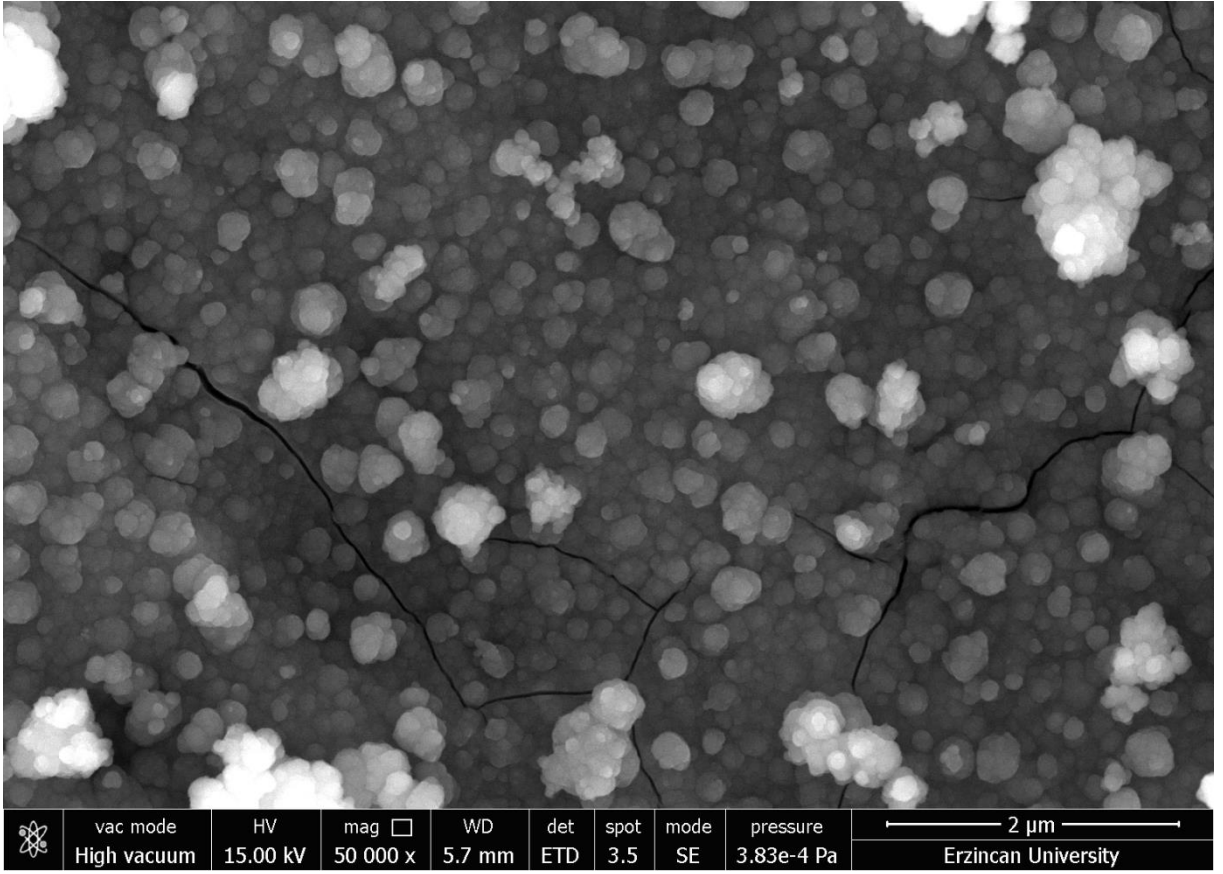
Şekil 11. Yıkanmış Al plakanın 5000X görüntüsü



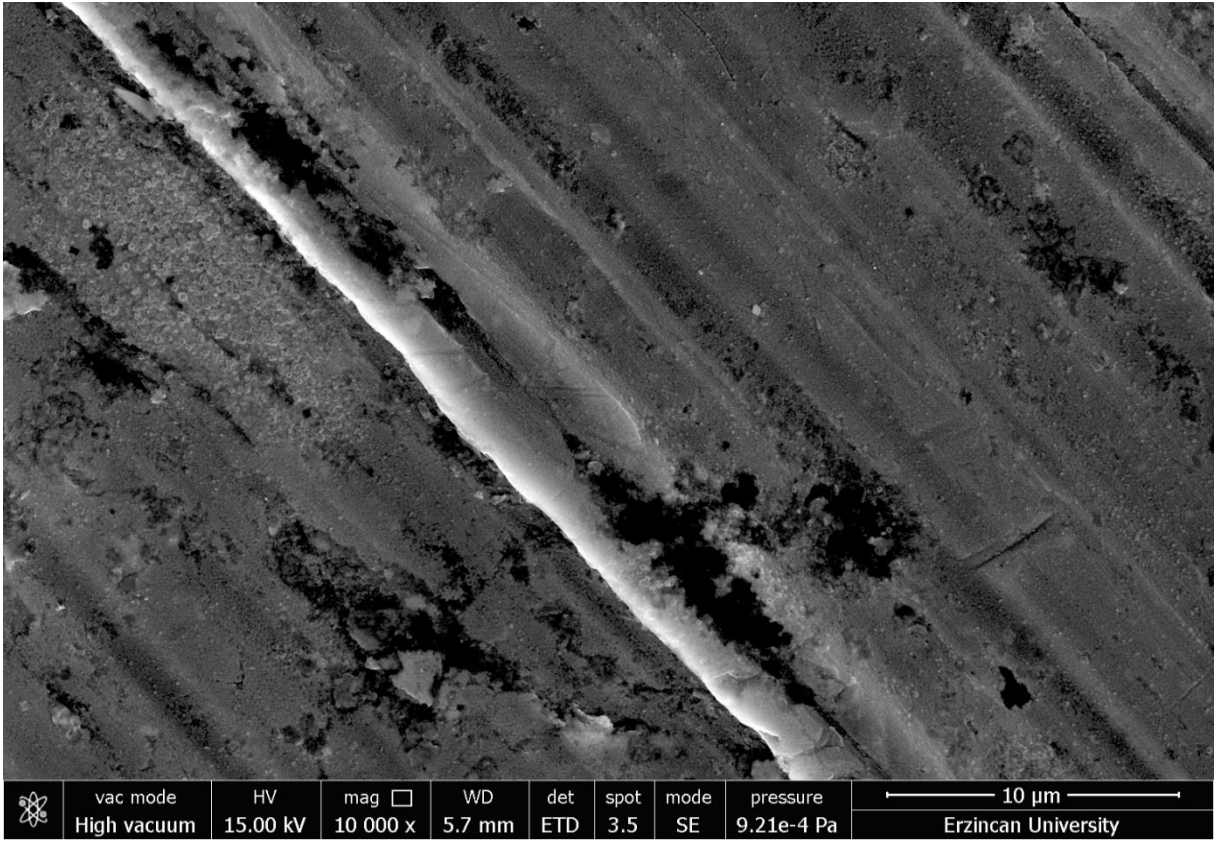
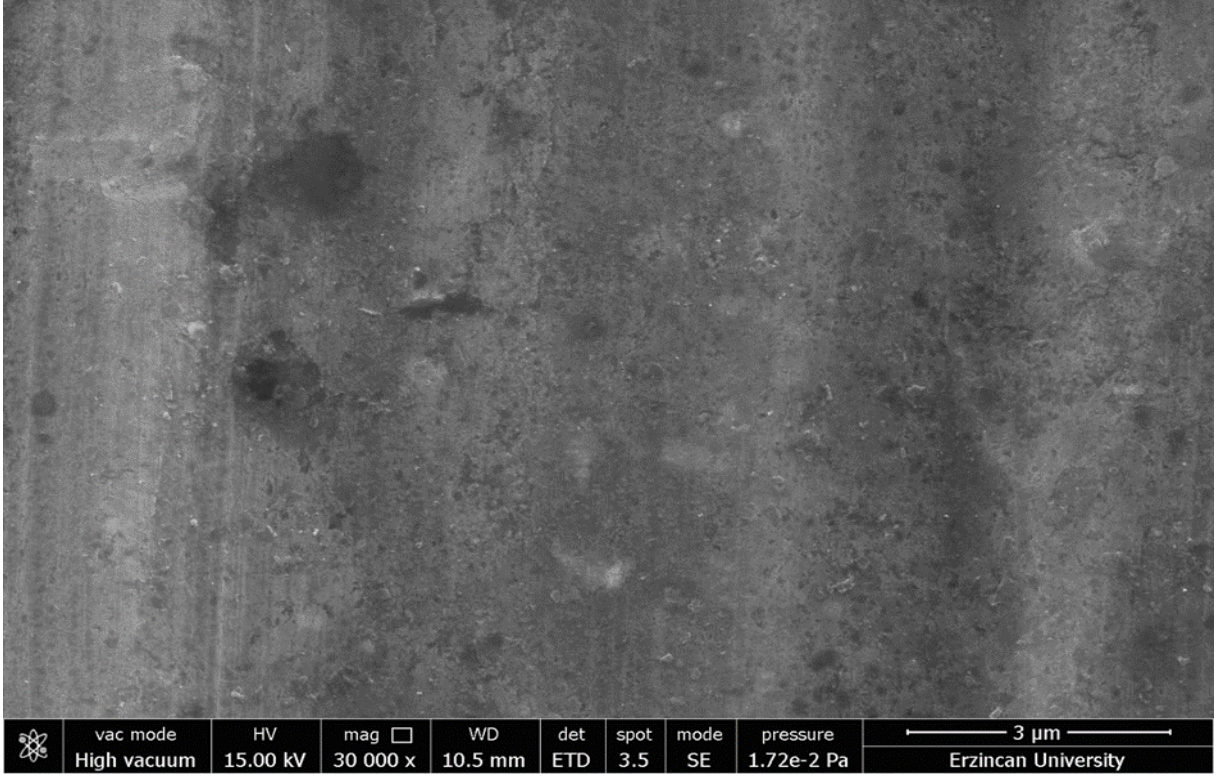
Şekil 12. Yıkanmış Al plakanın 10000X görüntüsü



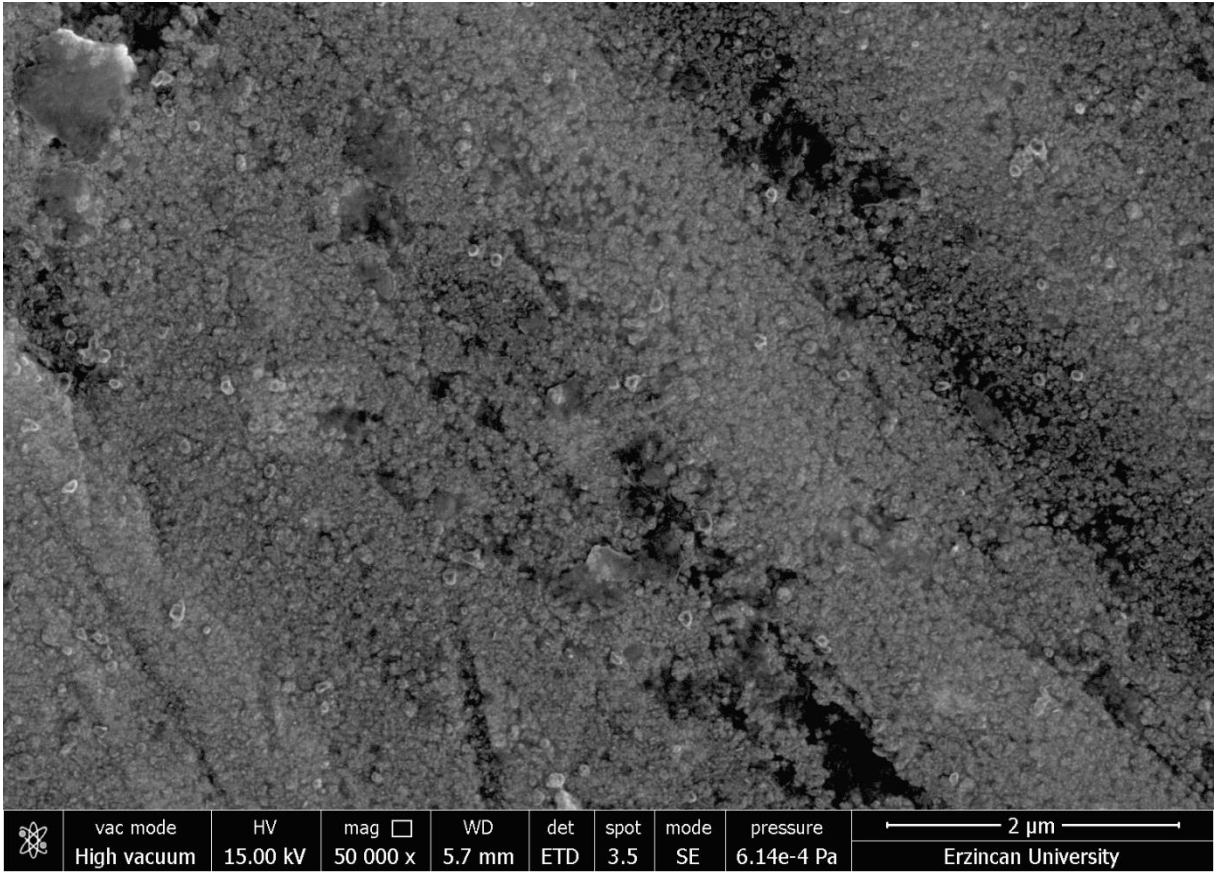
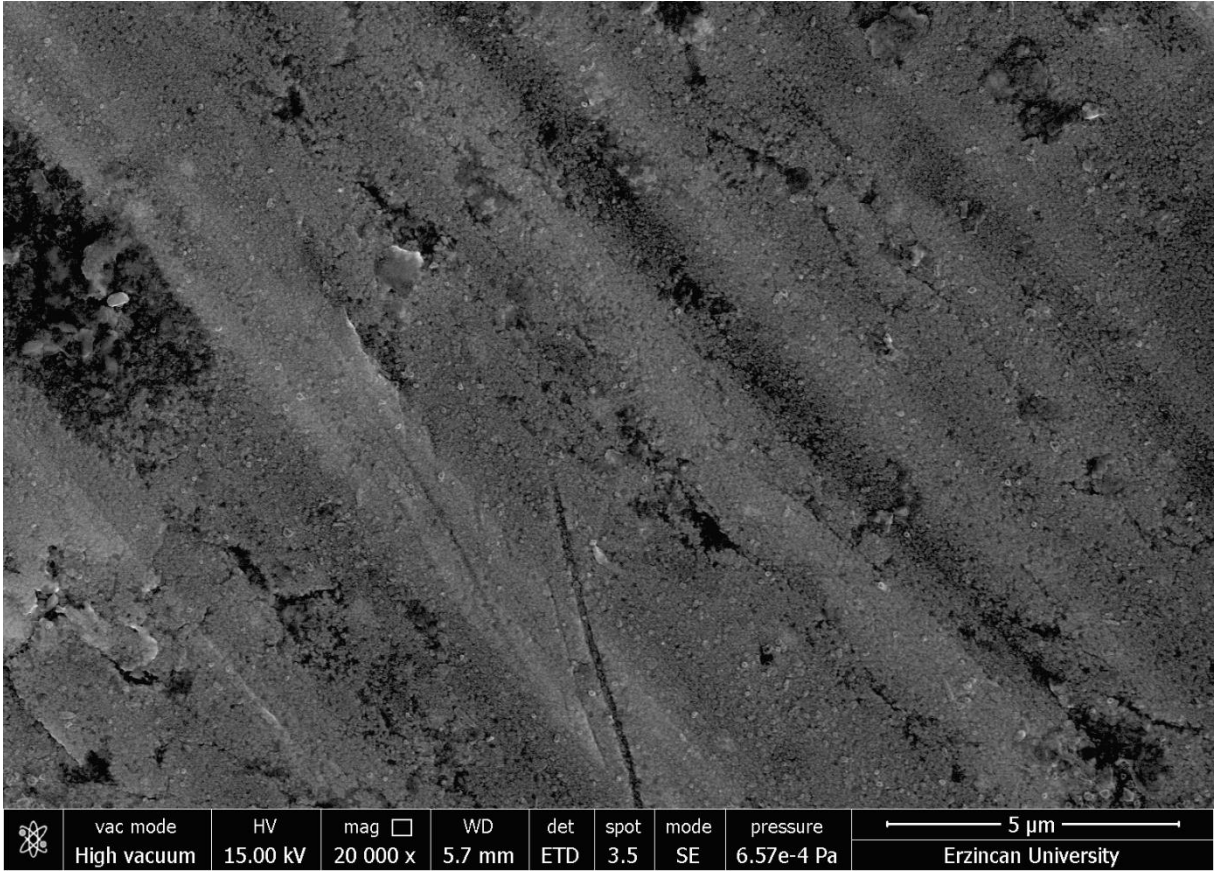




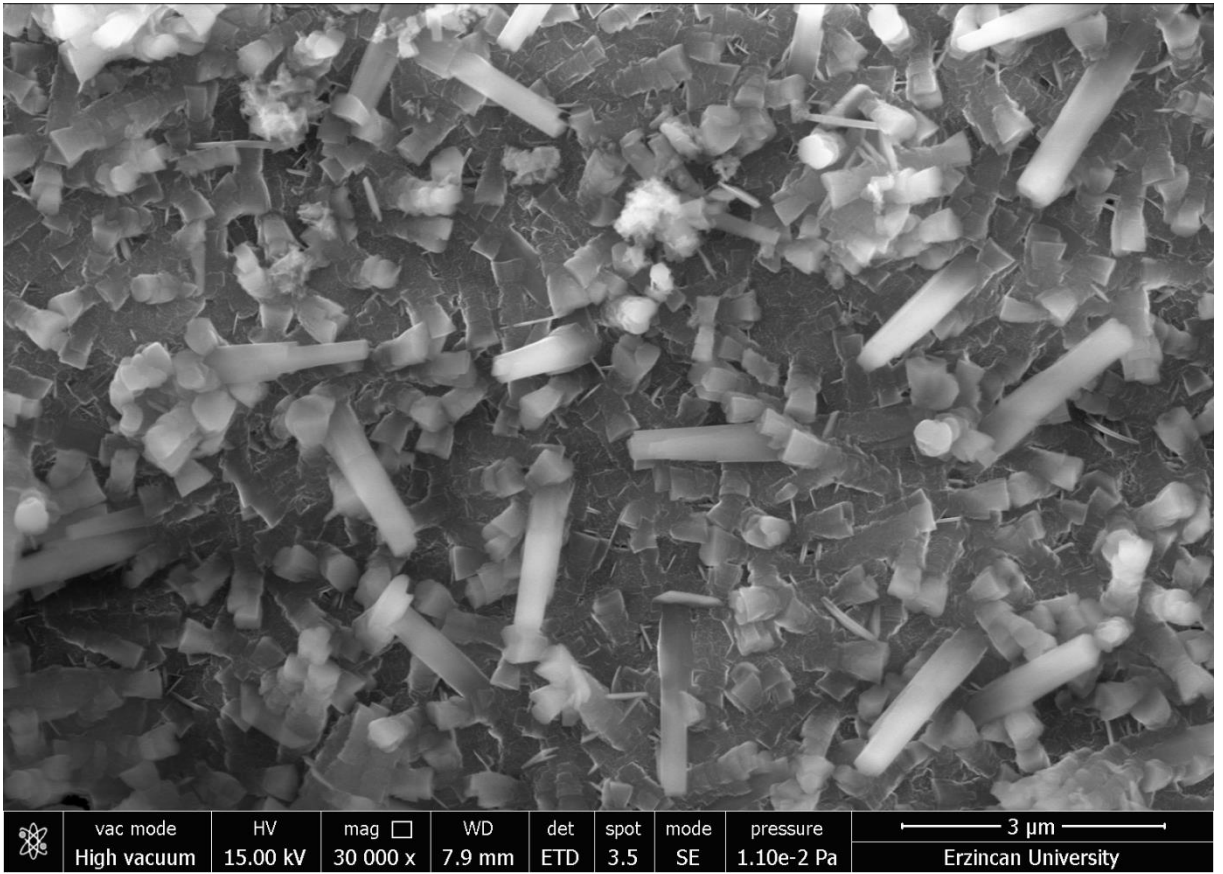
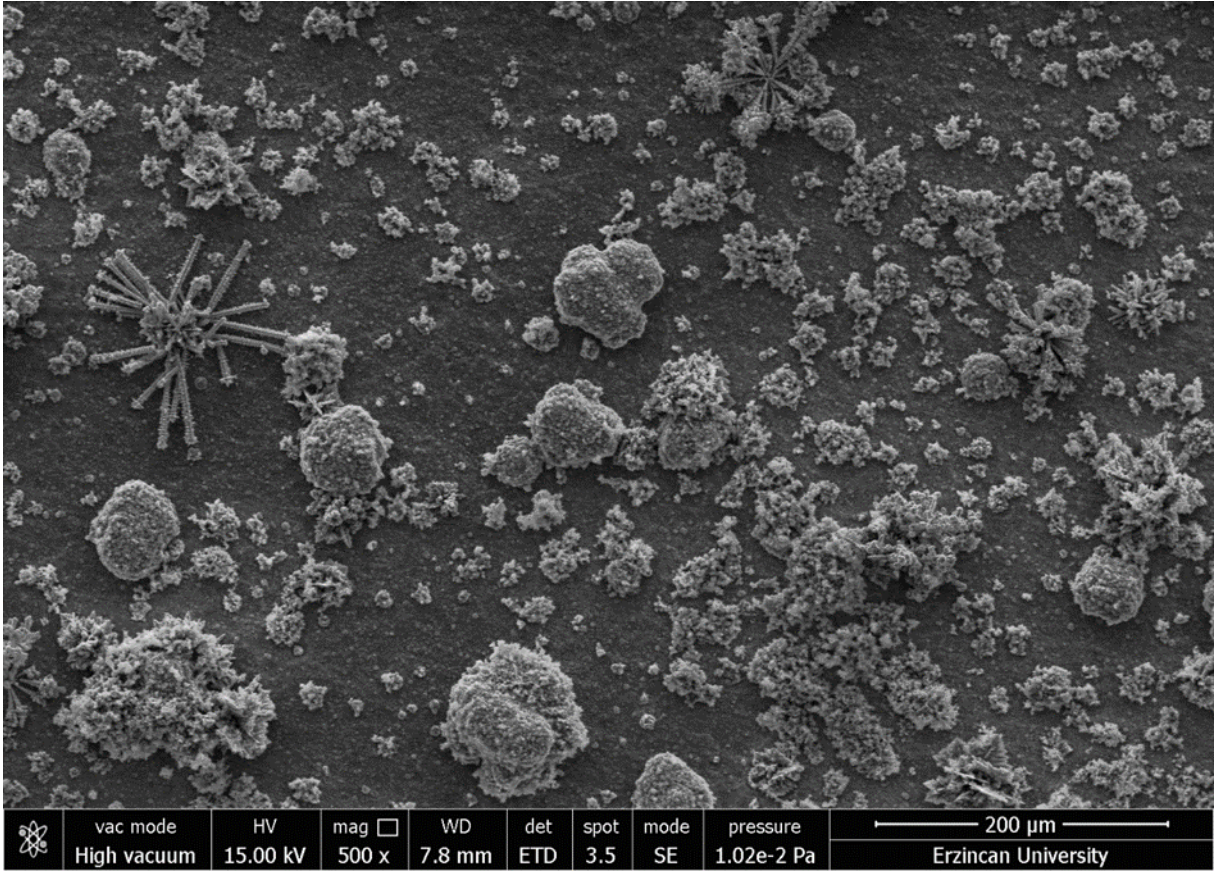
Şekil 13. Yıkılmış Al plakanın 120000X görüntüsü



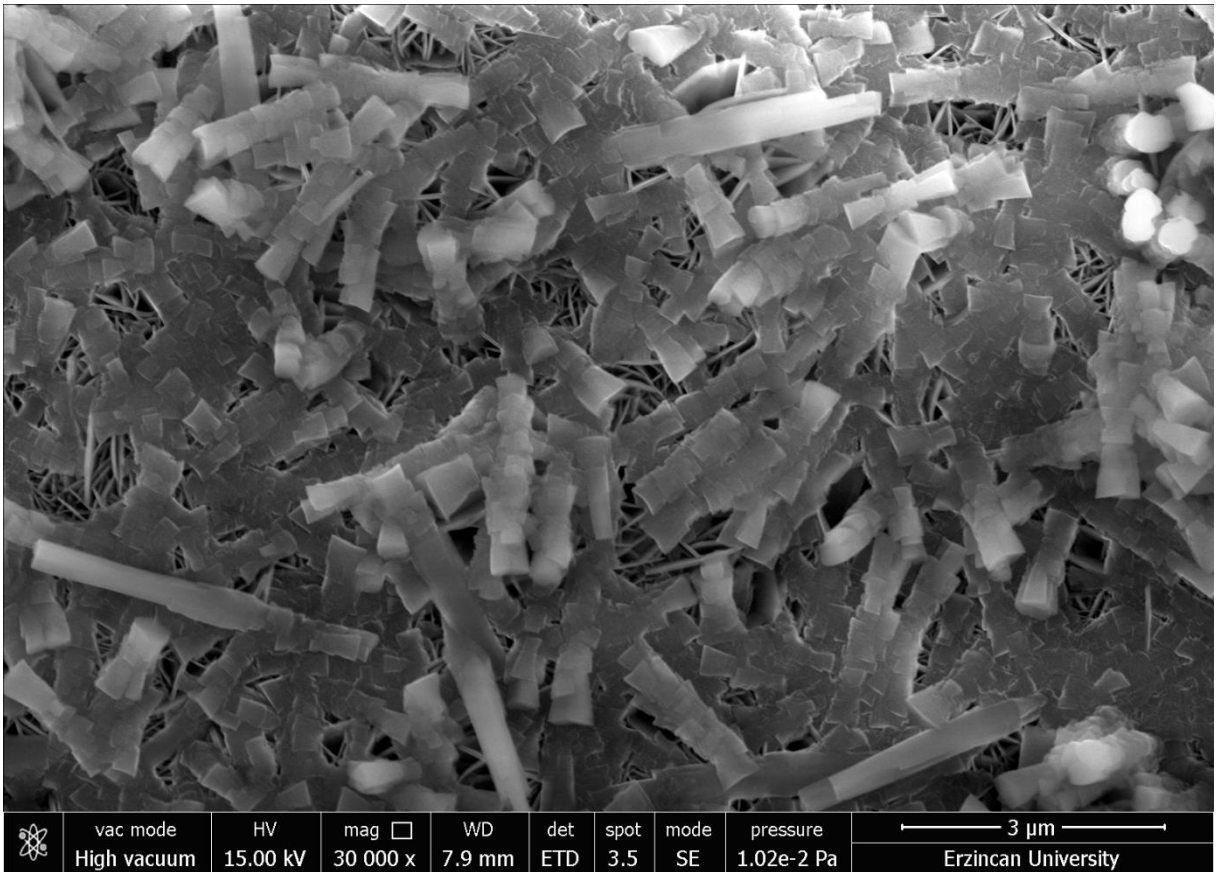
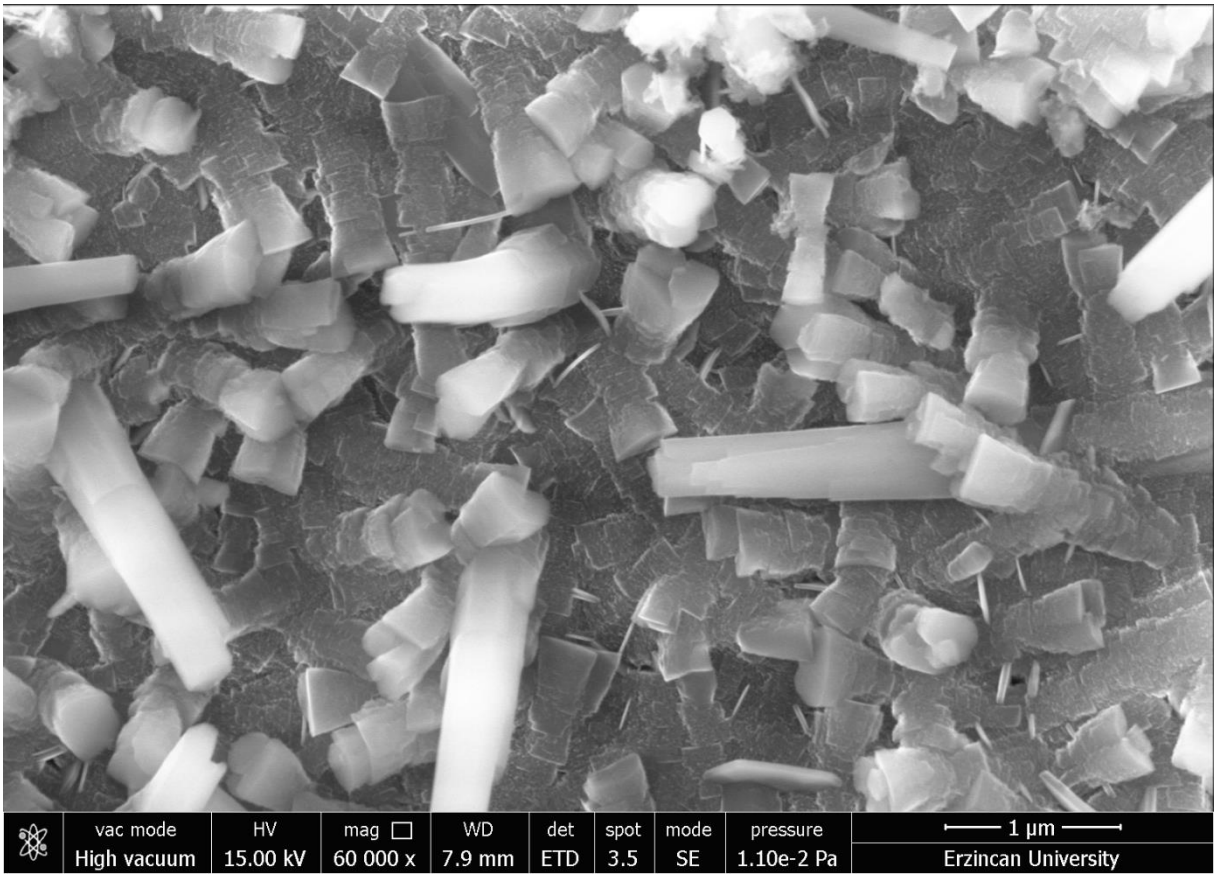
Şekil 14. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plakanın 30000x görüntüsü

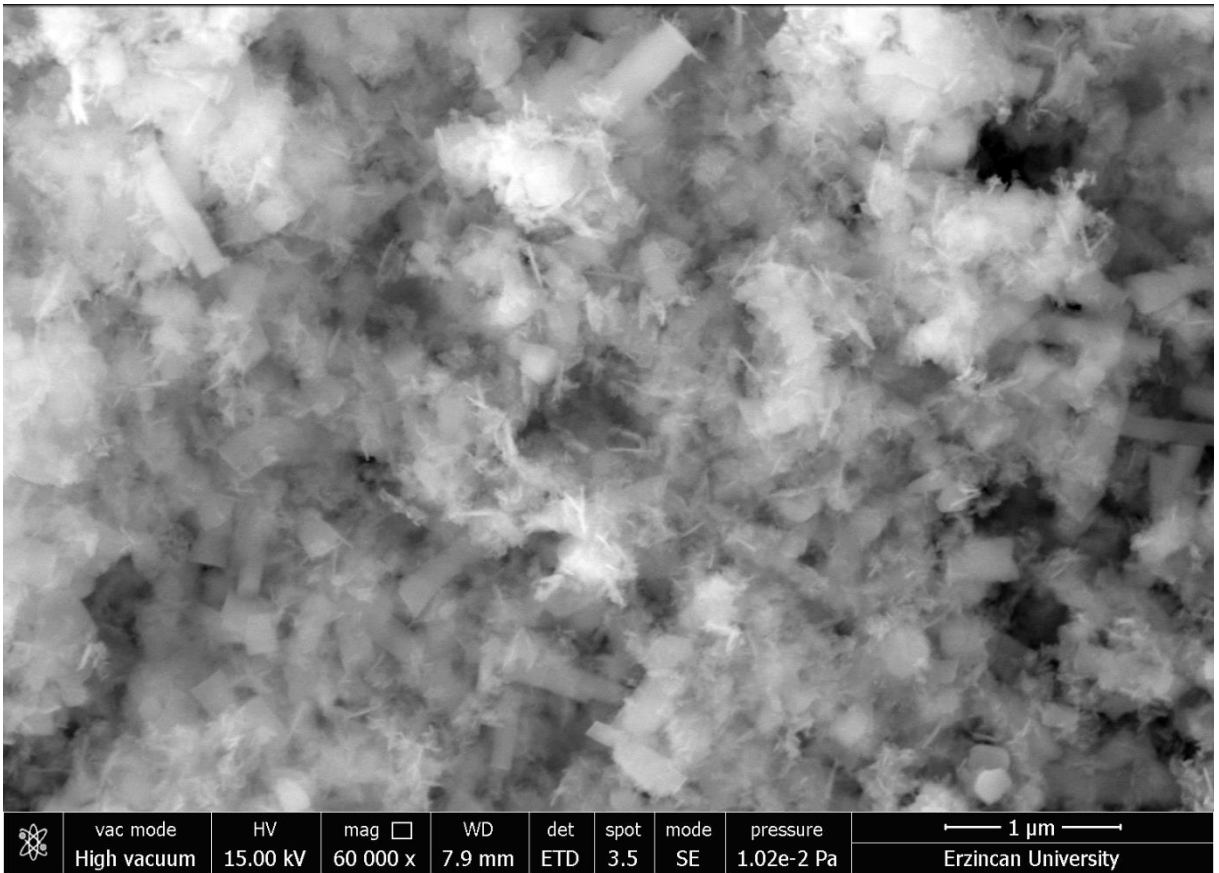
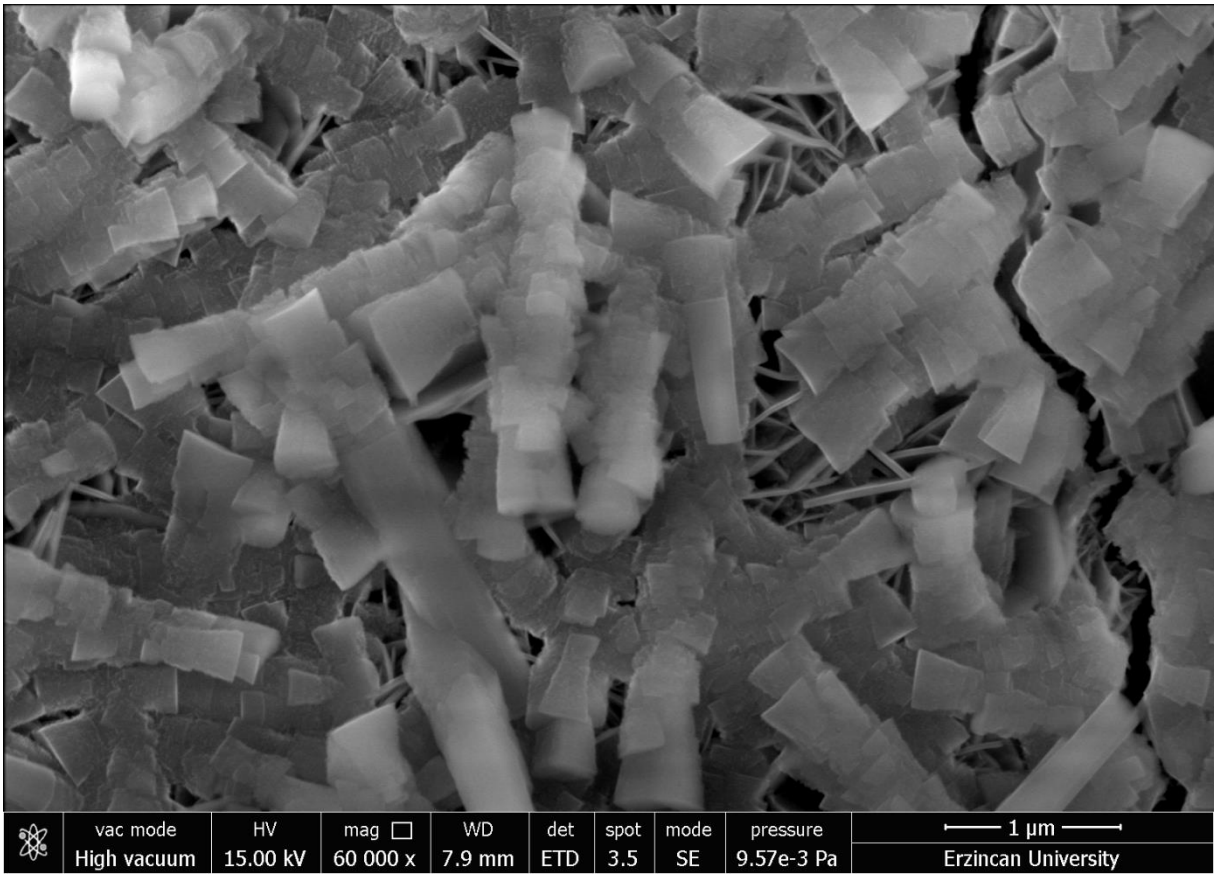


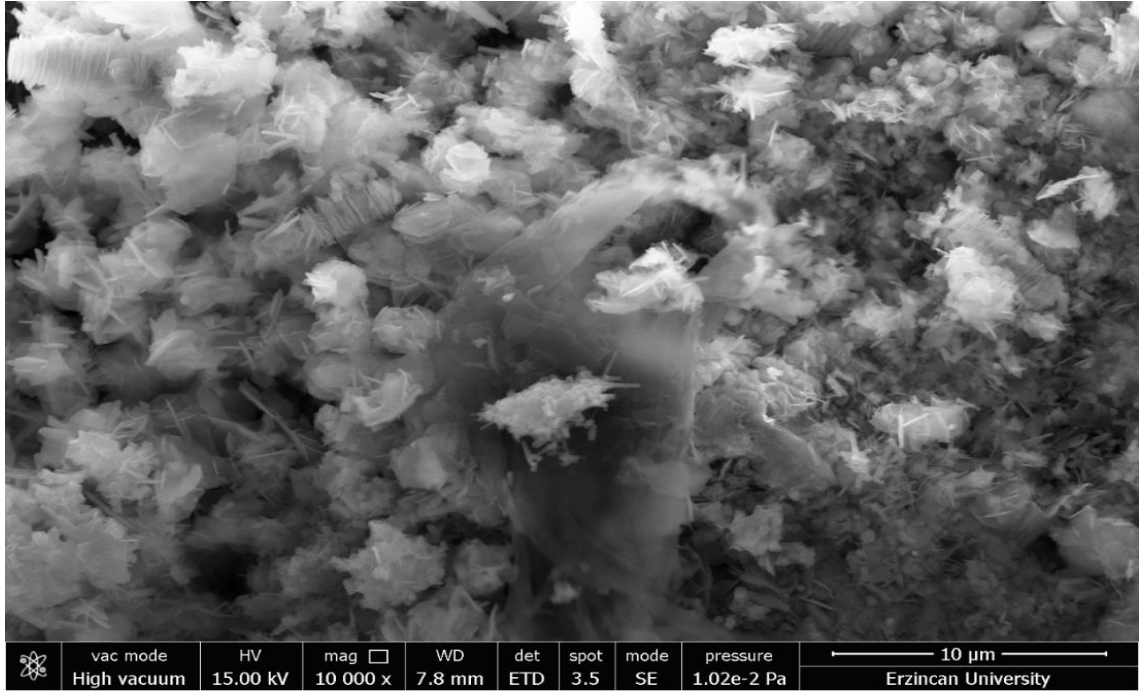
Şekil 15. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plakanın farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri



Şekil 16. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifiye edilmiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri

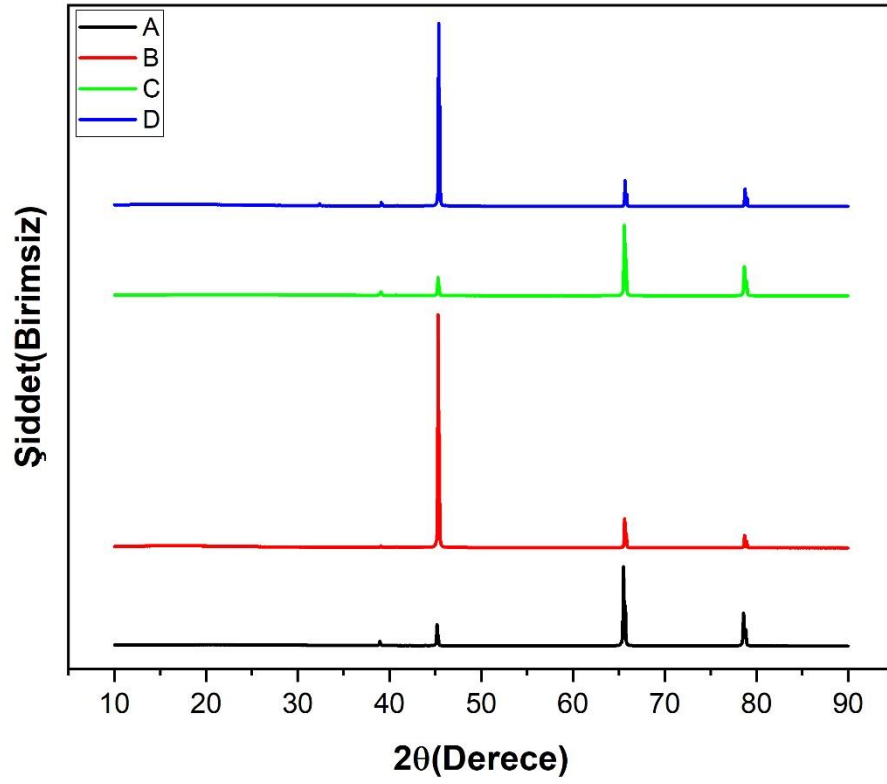




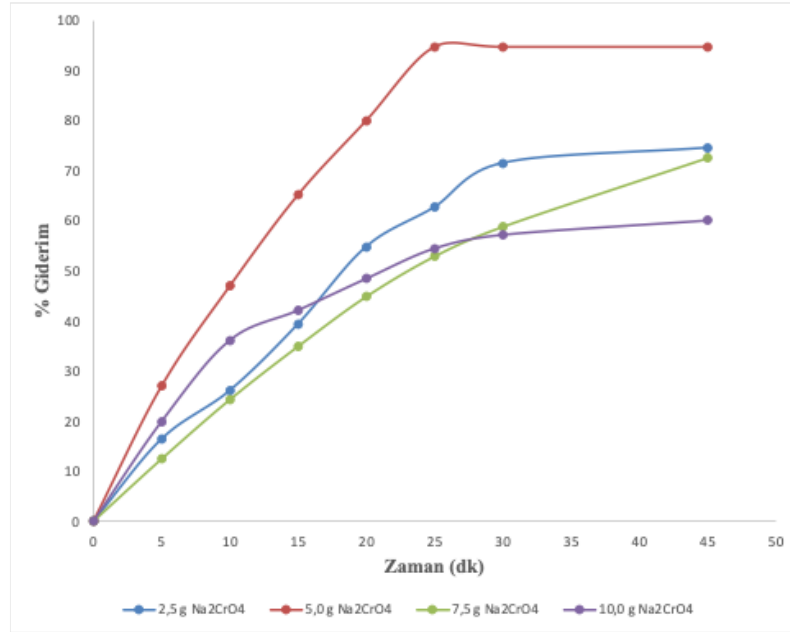


#### 4.2 XRD sonuçları

Elde edilen yüzeyin kristalografik yapısı X ışınları kırınım yöntemiyle incelenmiştir. Şekil 17A, hazırlanan  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartiküllerinin XRD sini göstermektedir.  $2\theta \sim 43,8^\circ, 35,0^\circ, 57,4^\circ, 25,4^\circ, 68,1^\circ, 52,5^\circ, 37,7^\circ$  ve  $66,5^\circ$  lik kırınım piklerinin ortaya çıktığı bulunmuştur. Bunlar sırasıyla Miller indekslerinin 113, 104, 116, 012, 300, 024, 110 ve 214 tercih edilen yönlerine karşılık gelmektedir. Bu değerler,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün 00-010-0173 kart numaralı Uluslararası Kırınım Veri Merkezi (ICDD) değerlerine tam olarak karşılık gelmektedir. Şekil de gösterilen XRD deseni kullanılarak Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartiküllerinin yapısal analizi incelenmiş ve nanopartiküllerin varlığı doğrulanmıştır. Piklerin göreceli yoğunluğu ve konumu, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün eşkenar dörtgen merkezli kafes yapısında olduğunu gösterirken ve farklı faz yapısıyla ilgili herhangi bir safsızlık piki gözlenmemiştir.  $24,4^\circ, 33,63^\circ, 36,15^\circ, 41,5^\circ, 44,1^\circ, 50,22^\circ, 54,8^\circ, 63,3^\circ, 65,1^\circ, 72,92^\circ, 76,5^\circ, 80,2^\circ, 82,1^\circ, 84,23^\circ, 90,2^\circ$  elde edilen pikler ve (0 1 2), (1 0 4), (1 1 0), (1 1 3), (2 0 2), (0 2 4), (1 1 6), (2 1 4), (3 0 0), (1 0 10), (2 2 0), (2 2 3), (3 1 2), (0 2 10), (2 2 6) düzlemlerine karşılık gelir. Elde edilen pikler JCPDS kart numarası (1308-38-9) ile iyi uyum göstermektedir.

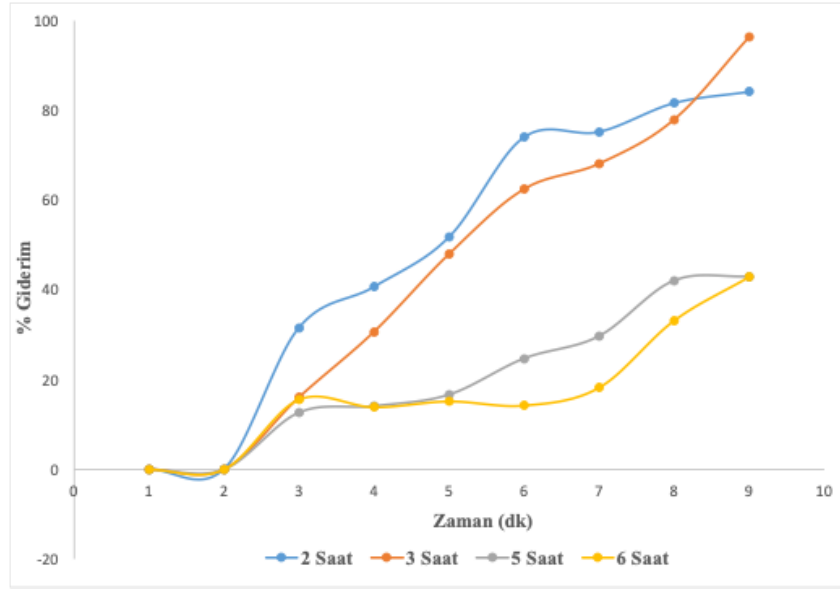


Şekil 17. Yalın  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  modifiye  $\text{Al}_2\text{O}_3$  plakanın XRD spektrumları, A) Al plaka, B) Yıkılmış Al plaka, C)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  plaka ve D)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  modifiye  $\text{Al}_2\text{O}_3$  plaka



Şekil 18. Farklı  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  miktarlarının  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  kompozit yapısının fotoelektrokatalitik performansına etkisi

İyon kaynağı derişimi, nanopartikül boyutunu, şeklini ve kristal kalitesinin belirlenmesinde kritik bir rol oynamaktadır. Genel olarak, derişimin artması çekirdeklenmeyi artırarak daha yüksek yoğunluklu, daha kristal yapılı parçacıklara yol açar, ancak artan büyüme hızları nedeniyle genellikle daha büyük ve daha az homojen boyutlara neden olur. Optimum derişimi seviyeleri, en az safsızlıkla kararlı yüzeylerin sentezlenmesini sağlar. Bu çalışmada Cr kaynağı olarak  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  kullanıldığından, farklı miktarlarda  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  hidrotermal kabına eklenmiştir. Elde edilen  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  yapıların fotoelektrokatalitik performansı Şekil 18’de verilmiştir. Elde edilen verilere göre  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  miktarı 2,5’den 5 grama çıkarıldığında fotoelektrokatalitik performansın arttığı ve % Giderim miktarının % 68’den % 94’e yükseldiği görülmüştür. Daha yüksek miktarlara gidildiğin % giderim değerleri düşüş trendine girmiştir. Bu durumun, yüksek iyon kaynağı derişiminin yüzeyin homojenliğini azaltmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Optimum  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  miktarı 5,0 g olarak belirlenmiş ve sonraki deneylerde bu değer kullanılmıştır.

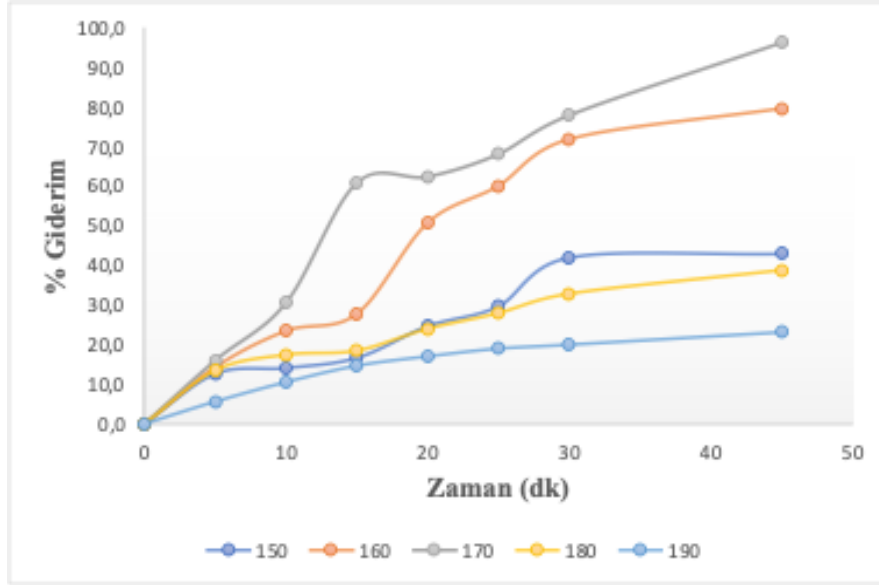


Şekil 19. Farklı hidrotermal sürelerinin  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  kompozit yapısının fotoelektrokatalitik performansına etkisi

Hidrotermal işlem süresi, kristalleşmeyi, parçacık boyutunu ve morfolojisini etkileyen bir diğer önemli deneysel parametredir. Genel olarak, daha uzun hidrotermal süreler kristal büyümesini ve daha yüksek kristalliğe neden olurken, daha kısa süreler daha yüksek yüzey alanına sahip daha küçük parçacıklarla sonuçlanabilir. Aşırı süre, agregasyona veya bazı

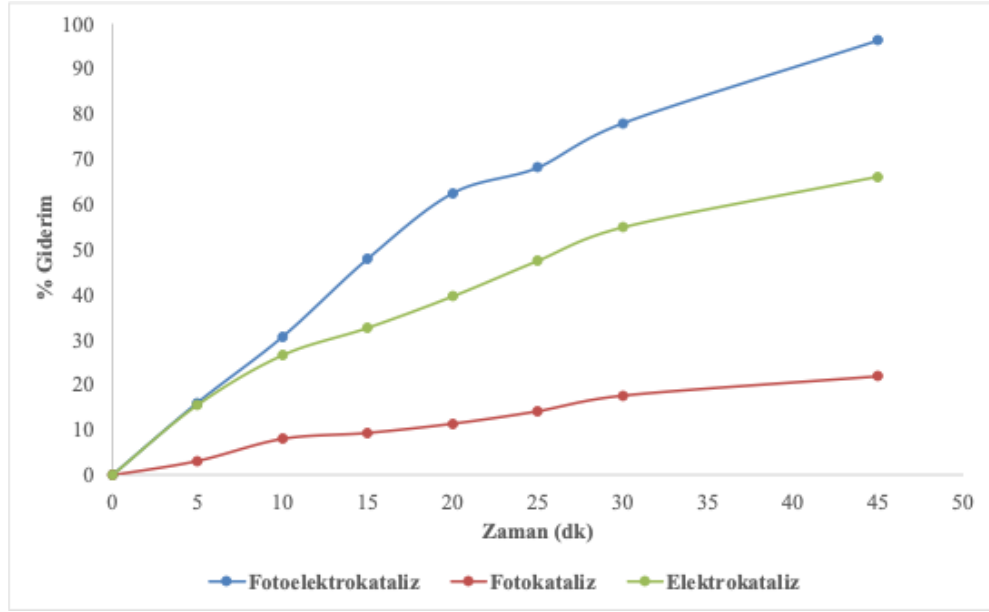
durumlarda amorf halden kristal hale faz dönüşümüne neden olabilir. Bu amaçla, hidrotermal süresi optimize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 19’de verilmiştir.

Elde edilen verilere göre hidrotermal süresi 3 saate kadar artış göstermiş ve bu sürede elde edilen kompozit yapı ile 45 dakikada %96 giderim elde edilmiştir. Bu sıcaklıktan sonra boya giderimi dramatik olarak azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durumun uzun hidrotermal sürelerinin parçacık boyutlarını arttırması ve yüzey alanının azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Dolayısıyla optimum hidrotermal süresi 3 saat olarak belirlenmiştir.



Şekil 20. Farklı hidrotermal sıcaklıklarının Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozit yapısının fotoelektrokatalitik performansına etkisi

Hidrotermal sıcaklık, çekirdeklenme, büyüme, kristalinite ve morfolojiyi etkileyerek nanopartikül sentezini önemli ölçüde etkileyen diğer bir deneysel parametredir. Sıcaklığın artması genellikle oluşan yapının daha kristal yapıda olmasını sağlar ve daha büyük, daha homojen parçacıkların oluşmasına neden olabilir. Bu amaçla, hidrotermal sıcaklığı optimize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 20’de verilmiştir. Elde edilen verilere göre hidrotermal sıcaklığı 170 o C’a kadar artış göstermiş ve bu sıcaklıkta 45 dakikada %96 giderim elde edilmiştir. Bu sıcaklıktan sonra boya giderimi dramatik olarak azaldığı gözlemlenmiştir. Dolayısıyla optimum hidrotermal sıcaklığı 170 °C olarak belirlenmiştir.



Şekil 21. Modifiye plakanın fotokatalitik, elektrokatalitik ve fotoelektrokatalitik performansların karşılaştırılması

Elde edilen optimum deneysel değerlerle hazırlanan modifiye plakanın fotokatalitik, elektrokatalitik ve fotoelektrokatalitik performansı karşılaştırılmıştır. Burada 5 mgL<sup>-1</sup> Rhodamin B boyasının UV ışık altında 45 dakikada % 20 düzeyinde parçalandığı gözlenmiştir. Sadece 3V potansiyel uygulandığında 45 dakikada boya miktarının yaklaşık % 60'ı parçalanmıştır. Bu durum, ortamda bulunan klorür iyonlarının yükseltgenerek aktif klor türlerini oluşturmasına atfedilebilir. Hem ışık hem de potansiyel aynı anda uygulandığında 45 dakikada % 100'e varan giderim değerleri elde edilmiştir. Bu durum, hem aktif klor türlerinin hem de UV ışık altında oluşan aktif oksijen türlerinin parçalanma sürecine katılmasıyla açıklanabilir.

## 5. SONUÇLAR

Bu çalışmada,  $Cr_2O_3$  ile modifiye edilmiş  $Al_2O_3$  yüzeylerinin hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenmesi ve elde edilen yüzeylerin yapısal, morfolojik ile fotokatalitik özelliklerinin araştırılması hedeflenmiştir. Çalışma kapsamında yeni parlatılmış alüminyum plakalar belirli boyutlarda kesilmiş ve  $470\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kül fırınında 2 saat süreyle tavlansmıştır. Tavlama işlemi sonucunda yüzeyde oksidasyon yoluyla oluşan  $Al_2O_3$  tabakası, hidrotermal yöntem aracılığıyla modifiye edilmiştir. Krom kaynağı olarak  $Na_2CrO_4$ , indirgen madde olarak formaldehit ve çözücü olarak distile su kullanılmıştır.  $Al_2O_3$  yüzeyleri üzerine farklı derişimlerde kromat çözeltileri uygulanarak hidrotermal sentez gerçekleştirilmiştir. Ayrıca hidrotermal işlem süresi  $170\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 1, 2, 3, 4, 5 ve 6 saat olacak şekilde değiştirilmiştir. Elde edilen malzemelerin yapısal ve optik özellikleri XRD, SEM ve UV spektroskopisi analizleri ile incelenmiştir. Sonrasında yüzeylerin fotoelektrokatalitik performansları değerlendirilmiştir. Bu amaç doğrultusunda model kirletici olarak Rhodamin B boyası ve NaCl içeren sulu çözelti kullanılmıştır. Sonuçlar, modifiye edilmiş yüzeylerin Rhodamin B boyasının parçalanmasında yüksek düzeyde katalitik aktivite sergilediğini ortaya koymuştur.

## KAYNAKÇA

- Ateş, M. (2018). Nanoparçacıkların ölçme ve inceleme teknikleri. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 11(1), 63-69.
- Al-Tabbakh, B. A., & Jarullah, A. T. (2023). Effect of calcination temperature on prepared  $\Gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as support catalyst. *Journal of Petroleum Research and Studies*, 13(3), 74-90.
- Anyalebechi, P. (2006). *Essentials of materials science and engineering*. Padnos College of Engineering and Computing, Grand Rapids, MI, USA.
- Athayde, D. D., Souza, D. F., Silva, A. M., Vasconcelos, D., Nunes, E. H., da Costa, J. C. D., & Vasconcelos, W. L. (2016). Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods. *Ceramics International*, 42(6), 6555-6571.
- Alkaim, A. F., Aljeboree, A. M., Alrazaq, N. A., Baqir, S. J., Hussein, F. H., & Lilo, A. J. (2014). Effect of pH on adsorption and photocatalytic degradation efficiency of different catalysts on removal of methylene blue. *Asian Journal of Chemistry*, 26(24), 8445.
- Budnyak, T. M., Pylypchuk, I. V., Tertykh, V. A., Yanovska, E. S., & Kolodynska, D. (2015). Synthesis and adsorption properties of chitosan-silica nanocomposite prepared by sol-gel method. *Nanoscale research letters*, 10(1), 87.
- Burunkaya, E. (2012). Yüksek sıcaklık uygulamaları için çok fonksiyonlu katalitik kaplamalar.
- Cao, Y.; Yuan, X.; Chen, H.; Wang, H.; Chen, Y.; Chen, J.; Huang, H.; Mou, Y.; Shangguan, Z.; Li, X. Rapid Concurrent Photocatalysis-Persulfate Activation for Ciprofloxacin Degradation by Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Quantum Dots-Decorated MIL-53(Fe) Composites. *Chem. Eng. J.* 2023, 456, 140971
- Chan, C. C., Chang, C. C., Hsu, W. C., Wang, S. K., & Lin, J. (2009). Photocatalytic activities of Pd-loaded mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films. *Chemical Engineering Journal*, 152(2-3), 492-497.
- Chen, L.; Wang, C.; Liu, G.; Su, G.; Ye, K.; He, W.; Li, H.; Wei, H.; Dang, L. Anchoring Black Phosphorous Quantum Dots on Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Porous Hollow Spheres: A Novel 0D/3D S-Scheme Photocatalyst for Efficient Degradation of Amoxicillin under Visible Light. *J. Hazard. Mater.* 2023, 443, 130326
- Deng, A.; Sun, Y.; Gao, Z.; Yang, S.; Liu, Y.; He, H.; Zhang, J.; Liu, S.; Sun, H.; Wang, S. Internal Electric Field in Carbon Nitride-Based Heterojunctions for Photocatalysis. *Nano Energy* 2023, 108, 108228
- Ebrahimi, M., Yousefzadeh, S., Samadi, M., Dong, C., Zhang, J., & Moshfegh, A. Z. (2018). Facile preparation of branched hierarchical ZnO nanowire arrays with enhanced

- photocatalytic activity: A photodegradation kinetic model. *Applied Surface Science*, 435, 108-116.
- Faraji, M., Yousefi, M., Yousefzadeh, S., Zirak, M., Naseri, N., Jeon, T. H., ... & Moshfegh, A. Z. (2019). Two-dimensional materials in semiconductor photoelectrocatalytic systems for water splitting. *Energy & Environmental Science*, 12(1), 59-95.
- Hua, K., Wu, Z., Chen, W., Xi, X., Chen, X., Yang, S., ... & Zheng, Y. (2024). Preparation and photocatalytic properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> porous composite semiconductor ceramics. *Molecules*, 29(18), 4391.
- Hu, J.; Shen, X.; Liu, A.; Lu, Z.; Xie, J.; Hao, A.; Jiang, X.; Wang, J.; Cao, Y. Highly Dispersed Cu<sub>2</sub>O Quantum Dots (about 2 nm) Constructed by a Simple Functional Group Anchoring Strategy Boost the Photocatalytic Water Splitting Ability by 72 Times. *J. Mater. Chem. A* 2023, 11, 1290
- Johal, M. S., & Johnson, L. E. (2011). *Understanding nanomaterials* (pp. 195-196). Boca Raton, FL, USA:: CRC Press.
- Gao, J., Xue, J., Shen, Q., Liu, T., Zhang, X., Liu, X., ... & Wu, Y. (2022). A promoted photocatalysis system trade-off between thermodynamic and kinetic via hierarchical distribution dual-defects for efficient H<sub>2</sub> evolution. *Chemical Engineering Journal*, 431, 133281.
- Gao, J., Shen, J., Maouche, C., Ali, R. N., Yang, J., & Liu, Q. (2022). Enhanced antibacterial performance in water over the nanostructured heterojunction photocatalysts: A review. *Journal of Cleaner Production*, 372, 133770.
- Ghorbani, H. R., Mehr, F. P., Pazoki, H., & Rahmani, B. M. (2015). Synthesis of ZnO nanoparticles by precipitation method. *Orient. J. Chem*, 31(2), 1219-1221.
- Li, C., Sun, Z., Xue, Y., Yao, G., & Zheng, S. (2016). A facile synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> hybrid photocatalysts by sol-gel method and its enhanced photodegradation towards methylene blue under visible light. *Advanced Powder Technology*, 27(2), 330-337.
- Liu, C., Liu, Y., Ma, R., Sasaki, T., Wang, X., Xiong, P., & Zhu, J. (2023). Atomic cation-vacancy engineering of two-dimensional nanosheets for energy-related applications. *Materials Chemistry Frontiers*, 7(6), 1004-1024.
- Lin, J.; Tian, W.; Zhang, H.; Duan, X.; Sun, H.; Wang, H.; Fang, Y.; Huang, Y.; Wang, S. Carbon Nitride-Based Z-Scheme Heterojunctions for Solar-Driven Advanced Oxidation Processes. *J. Hazard. Mater.* 2022, 434, 128866.

- Lin, J., Tian, W., Zhang, H., Duan, X., Sun, H., Wang, H., ... & Wang, S. (2022). Carbon nitride-based Z-scheme heterojunctions for solar-driven advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous materials*, 434, 128866.
- Li, Z., Chen, Y., Li, J. F., Chen, H., Wang, L., Zheng, S., & Lu, G. (2016). Synthesizing SnTe nanocrystals leading to thermoelectric performance enhancement via an ultra-fast microwave hydrothermal method. *Nano Energy*, 28, 78-86.
- Mansur, A. A., Custódio, D. A., Dorneles, E. M., Coura, F. M., Carvalho, I. C., Lage, A. P., & Mansur, H. S. (2023). Nanoplexes of ZnS quantum dot-poly-l-lysine/iron oxide nanoparticle-carboxymethylcellulose for photocatalytic degradation of dyes and antibacterial activity in wastewater treatment. *International Journal of Biological Macromolecules*, 231, 123363.
- Morán-Lázaro, J. P., Guillen-López, E. S., López-Urias, F., Muñoz-Sandoval, E., Blanco-Alonso, O., Guillén-Bonilla, H., ... & Olvera-Amador, M. D. L. L. (2018). Synthesis of ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by a microwave-assisted colloidal method and their evaluation as a gas sensor of propane and carbon monoxide. *Sensors*, 18(3), 701
- Melo, R. S., Silva, F. C., Moura, K. R. M., De Menezes, A. S., & Sinfrônio, F. S. M. (2015). Magnetic ferrites synthesised using the microwave-hydrothermal method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 381, 109-115.
- Morey, G. W., & Niggli, P. (1913). The hydrothermal formation of silicates, a review. *Journal of the American Chemical Society*, 35(9), 1086-1130.
- Murase, N., Jagannathan, R., Kanematsu, Y., Watanabe, M., Kurita, A., Hirata, K., ... & Kushida, T. (1999). Fluorescence and EPR characteristics of Mn<sup>2+</sup>-doped ZnS nanocrystals prepared by aqueous colloidal method. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(5), 754-760
- Naseri, A., Asghari Sarabi, G., Samadi, M., Yousefi, M., Ebrahimi, M., & Moshfegh, A. Z. (2022). Recent advances on dual-functional photocatalytic systems for combined removal of hazardous water pollutants and energy generation. *Research on Chemical Intermediates*, 48(3), 911-933.
- Naseri, A., Samadi, M., Mahmoodi, N. M., Pourjavadi, A., Mehdipour, H., & Moshfegh, A. Z. (2017). Tuning composition of electrospun ZnO/CuO nanofibers: toward controllable and efficient solar photocatalytic degradation of organic pollutants. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(6), 3327-3338.

- Naseri, N.; Sangpour, P.; Moshfegh, A.Z. Visible Light Active Au: TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Photoanodes for Water Splitting: Sol–Gel vs. Sputtering. *Electrochim. Acta* 2011, 56, 1150–1158
- Naseri, A., Samadi, M., Pourjavadi, A., Ramakrishna, S., & Moshfegh, A. Z. (2021). Enhanced photocatalytic activity of ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanofibers constituting carbonaceous species under simulated sunlight for organic dye removal. *Ceramics International*, 47(18), 26185-26196.
- Nourmohammadi, A., Rahighi, R., Akhavan, O., & Moshfegh, A. (2014). Graphene oxide sheets involved in vertically aligned zinc oxide nanowires for visible light photoinactivation of bacteria. *Journal of alloys and compounds*, 612, 380-385.
- Qorbani, M.; Naseri, N.; Moradlou, O.; Azimirad, R.; Moshfegh, A.Z. How CdS Nanoparticles Can Influence TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays in Solar Energy Applications? *Appl. Catal. B Environ.* 2015, 162, 210–216.
- Qin, M. Z., Fu, W. X., Guo, H., Niu, C. G., Huang, D. W., Liang, C., ... & Fan, Q. Q. (2021). 2D/2D Heterojunction systems for the removal of organic pollutants: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 297, 102540.
- Rajput, N. (2015). Methods of preparation of nanoparticles-a review. *International Journal of Advances in Engineering & Technology*, 7(6), 1806.
- Samadi, M., Shivaee, H. A., Pourjavadi, A., & Moshfegh, A. Z. (2013). Synergism of oxygen vacancy and carbonaceous species on enhanced photocatalytic activity of electrospun ZnO-carbon nanofibers: Charge carrier scavengers mechanism. *Applied Catalysis A: General*, 466, 153-160.
- Samadi, M., Pourjavadi, A., & Moshfegh, A. Z. (2014). Role of CdO addition on the growth and photocatalytic activity of electrospun ZnO nanofibers: UV vs. visible light. *Applied surface science*, 298, 147-154.
- Sheikholeslami, M.; Soleimani, S.; Ganji, D. Effect of electric field on hydrothermal behavior of nanofluid in a complex geometry. *J. Mol. Liq.* 2016, 213, 153–161.
- Sheikholeslami, M.; Ellahi, R. Electrohydrodynamic nanofluid hydrothermal treatment in an enclosure with sinusoidal upper wall. *Appl. Sci.* 2015, 5, 294–306
- Shabil Sha, M., Anwar, H., Musthafa, F. N., Al-Lohedan, H., Alfarwati, S., Rajabathar, J. R., ... & Kumar Sadasivuni, K. (2024). Photocatalytic degradation of organic dyes using reduced graphene oxide (rGO). *Scientific Reports*, 14(1), 3608.

- Sudapalli, A. M., & Shimpi, N. G. (2023). Tetragonal SnO<sub>2</sub> nanoparticles: an efficient photocatalyst for the degradation of hazardous ionic dyes. *ChemistrySelect*, 8(1), e202203310.
- Wang, S.; Zhang, J.; Li, B.; Sun, H.; Wang, S.; Duan, X. Morphology-Dependent Photocatalysis of Graphitic Carbon Nitride for Sustainable Remediation of Aqueous Pollutants: A Mini Review. *J. Environ. Chem. Eng.* 2022, 10, 107438.
- Suzuki, E. (2002). High-resolution scanning electron microscopy of immunogold-labelled cells by the use of thin plasma coating of osmium. *Journal of microscopy*, 208(3), 153-157.
- White, R. J., Luque, R., Budarin, V. L., Clark, J. H., & Macquarrie, D. J. (2009). Supported metal nanoparticles on porous materials. Methods and applications. *Chemical Society Reviews*, 38(2), 481-494.
- Yoshimura, M., & Suda, H. (2017). Hydrothermal processing of hydroxyapatite: past, present, and future. In *Hydroxyapatite and related materials* (pp. 45-72). CRC press. Hydrothermal processing of hydroxyapatite: past, present, and future. In *Hydroxyapatite and related materials* (pp. 45-72). CRC press.
- Yuan, W., Yuan, P., Liu, D., Yu, W., Laipan, M., Deng, L., & Chen, F. (2016). In situ hydrothermal synthesis of a novel hierarchically porous TS-1/modified-diatomite composite for methylene blue (MB) removal by the synergistic effect of adsorption and photocatalysis. *Journal of Colloid and Interface science*, 462, 191-199.
- Yang, G., & Park, S. J. (2019). Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: A review. *Materials*, 12(7), 1177.
- Zhang, X., Matras-Postolek, K., Yang, P., & Jiang, S. P. (2023). Z-scheme WO<sub>x</sub>/Cu-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction nanoarchitectonics with promoted charge separation and transfer towards efficient full solar-spectrum photocatalysis. *J. Colloid Interface Sci.*, 636, 646-656.
- Zhang, D., Liu, Y., Li, L., Li, D., Jiang, T., Huang, H., ... & Mao, B. (2023). Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub> quantum dots as a single-component photo-assisted electrocatalyst for efficient hydrogen evolution. *Journal of Materials Chemistry A*, 11(4), 1927-1936.
- Zirak, M., Moradlou, O., Bayati, M. R., Nien, Y. T., & Moshfegh, A. Z. (2013). On the growth and photocatalytic activity of the vertically aligned ZnO nanorods grafted by CdS shells. *Applied Surface Science*, 273, 391-398.