T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

NİTROFENOLLERİN KATALİTİK HİDROJENASYONU İÇİN PEROVSKİT YAPILI YENİ BİR OKSİT BİLEŞİĞİNİN SENTEZİ VE İLERİ KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cennet Sinem UTKU
Danışman: Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN

VAN – 2024

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

NİTROFENOLLERİN KATALİTİK HİDROJENASYONU İÇİN PEROVSKİT YAPILI YENİ BİR OKSİT BİLEŞİĞİNİN SENTEZİ VE İLERİ KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cennet Sinem UTKU

Tez Savunma Sınavı Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Esin İSPİR (Başkan)

Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN (Danışman)

Doç. Dr. Yüksel AKINAY (Üye)

VAN – 2024

KABUL VE ONAY SAYFASI

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN danışmanlığında, Cennet Sinem UTKU tarafından sunulan "Nitrofenollerin Katalitik Hidrojenasyonu İçin Perovskit Yapılı Yeni Bir Oksit Bileşiğinin Sentezi Ve İleri Karakterizasyonu" başlıklı bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 13/08/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Esin İSPİR İmza:

Üye: Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN İmza:

Üye: Doç. Dr. Yüksel AKINAY İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun …. /.... /….. tarih ve ..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza

……

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

İmza

Cennet Sinem UTKU

ÖZET

NİTROFENOLLERİN KATALİTİK HİDROJENASYONU İÇİN PEROVSKİT YAPILI YENİ BİR OKSİT BİLEŞİĞİNİN SENTEZİ VE İLERİ KARAKTERİZASYONU

UTKU, Cennet Sinem
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN
Ağustos 2024, 49 sayfa

Bu yüksek lisans tez çalışmasında öncelikle son yıllarda oldukça popüler bir malzeme sınıfı olarak öne çıkan Cs-Sb tabanlı ve perovskit yapılı bileşikler sınıfına giren yeni bir metal oksit bileşiği ($CsSbO_3$) sentezlenmiş ve yapısal/morfolojik tekniklerle karakterize edilmiştir. Ardından sulu ortamda, $NaBH_4$ varlığında 2-nitrofenol, 4-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol ve 2,4,6-trinitrofenol gibi aromatik nitrofenol bileşiklerinin aminofenollere katalitik hidrojenasyonundaki performansları araştırılmıştır. Hazırlanmış $CsSbO_3$ parçacıkları; XRD (X-Işınları Kırınımı), XPS (X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi), TEM (Geçirimli Elektron Mikroskopu), HR-TEM (Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu), SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) ve SEM-Elementel Haritalama teknikleri kullanılarak tanımlanmıştır. Nitrofenollerin aminofenollere katalitik hidrojenasyonu tepkimeleri oda koşullarında UV-vis 3600 spektrofotometre kullanılarak izlenmiştir. Hazırlanan $CsSbO_3$ parçacıklarının nitrofenolerin aminofenollere katalitik hidrojenasyonu tepkimelerindeki tekrar kullanılabilirlik performansları da incelendikten sonra farklı sıcaklıklarda katalitik tepkimeler gerçekleştirilerek her bir nitrofenol türevi için aktivasyon parametreleri (E_a: Aktivasyon Enerjisi; ΔH^*: Aktivasyon Entalpisi; ΔS^*: Aktivasyon Entropisi) hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler: Hidrojenasyon, Katalizör, Nitrofenol, Perovskit, Su kirliliği

ABSTRACT

SYNTHESIS AND ADVANCED CHARACTERIZATION OF A NOVEL PEROVSKITE STRUCTURED OXIDE COMPOUND FOR THE CATALYTIC HYDROGENATION OF NITROPHENOLS

UTKU, Cennet Sinem
M. Sc. Thesis, Department of Chemistry
Supervisor: Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN
August 2024, 49 pages

In this master's thesis study, a new metal oxide compound ($CsSbO_3$), which falls into the category of Cs-Sb based and perovskite structured compounds that have become quite popular in recent years, was synthesized and characterized using structural/morphological techniques. Subsequently, the performance of these compounds in the catalytic hydrogenation of aromatic nitrophenol compounds such as 2-nitrophenol, 4-nitrophenol, 2,4-dinitrophenol, and 2,4,6-trinitrophenol to aminophenols in aqueous media in the presence of $NaBH_4$ was investigated. The prepared $CsSbO_3$ particles were characterized using techniques such as XRD (X-Ray Diffraction), XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), TEM (Transmission Electron Microscopy), HR-TEM (High-Resolution Transmission Electron Microscopy), SEM (Scanning Electron Microscopy), and SEM-Elemental Mapping. The catalytic hydrogenation reactions of nitrophenols to aminophenols were monitored under room conditions using a UV-vis 3600 spectrophotometer. After examining the reusability performance of the prepared $CsSbO_3$ particles in the catalytic hydrogenation reactions of nitrophenols to aminophenols, catalytic reactions were conducted at different temperatures to calculate the activation parameters (E_a: Activation Energy; ΔH^*: Activation Enthalpy; ΔS^*: Activation Entropy) for each nitrophenol derivative.

Keywords: Catalyst, Hydrogenation, Nitrophenol, Perovskite, Water pollution

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında, her türlü ilgi ve yardımlarını esirgemeyen bilgi ve deneyimini sabırla benimle paylaşan ve çalışmalarımın daha verimli bir şekilde tamamlanmasında yardımcı olan çok değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN'a teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım boyunca değerli önerileri ile çalışmalarımı yönlendiren, bilgi ve tecrübeleri ile ufkumu genişleten, ilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Yaşar KARATAŞ ve Dr. Öğr. Üyesi Âdem RÜZGAR'a teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmalarım sırasında hiçbir zaman dualarını eksik etmeyen ve manevi desteklerini esirgemeyen saygı değer arkadaşım Dr. Lokman ŞENER'e teşekkür ederim.

Bugüne kadar bana her konuda destek vererek sabırlarını esirgemeyen değerli eşim Hasan UTKU'ya teşekkür ederim.

2024

Cennet Sinem UTKU

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET i
ABSTRACT iii
TEŞEKKÜR v
İÇİNDEKİLER vii
ÇİZELGELER LİSTESİ ix
ŞEKİLLER LİSTESİ xi
SİMGELER VE KISALTMALAR xiii
1. GİRİŞ 1
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ 3
2.1 Çevre Kirliliği 7
2.1.1 Çevre Kirliliği Nedenleri 8
2.1.2 Fiziksel Kirlenme 8
2.1.3 Kimyasal Kirlenme 8
2.1.4 Biyolojik Kirlenme 9
2.2 Çevre Kirliliği Türleri 9
2.2.1 Hava Kirliliği 9
2.2.2 Toprak Kirliliği 10
2.2.3 Su Kirliliği 11
2.3 Nitro Aromatikler 12
2.4 Perovskitler 14
3. MATERYAL VE YÖNTEM 19
3.1 Materyal 19
3.1.1 Kimyasallar 19
3.1.2 Cihazlar 19
3.2 Yöntem 20
3.2.1 Cs-Sb Tabanlı Perovskit Yapılı Metal Oksit Partiküllerin Sentezi 20
3.2.2 Cs-Sb Tabanlı Perovskit Yapılı Metal Oksit Yapısının Nitrofenollerin Hidrojenasyonu Tepkimelerindeki Katalitik Etkinliği 20
3.2.3 Cs-Sb Tabanlı Perovskit Yapılı Metal Oksit Yapısının Nitrofenollerin Hidrojenasyonu Tepkimelerindeki Tekrar Kullanılabilirlik Performansının Araştırılması 22
3.2.4 Cs-Sb Tabanlı Perovskit Yapılı Metal Oksit Yapısının Nitrofenollerin Hidrojenasyonu Tepkimelerindeki Aktivasyon Parametrelerinin Belirlenmesi 22
3.2.5 Cs-Sb Tabanlı Perovskit Yapılı Metal Oksit Yapısının Tanımlanması 22

4. BULGULAR 25
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 37
KAYNAKLAR 41
ÖZ GEÇMİŞ 49

ÇİZELGELER LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 Sulu $NaBH_4$ çözeltisinde $CsSbO_3$ varlığında 2-NP, 4-NP, 2,4-DNP ve 2,4,6-TNP'nin indirgenmesine ait aktivasyon parametreleri 34

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Farklı kimyasal yapılı nitroaromatik türevleri 4

Şekil 2.2 ABX_3 formundaki perovskit malzemelerin genel element bileşimi 15

Şekil 2.3 İdeal perovskit yapısı ABX_3 16

Şekil 4.1 $CsSbO_3$ 700 parçacıklarının TEM(A), HR-TEM (B), SEM (C) ve SEM-Elementel haritalama (D) görüntüleri 25

Şekil 4.2 $CsSbO_3$ parçacıklarının (kalsinasyon öncesi) farklı ölçeklerde alınmış SEM görüntüleri 27

Şekil 4.3 $CsSbO_3$ parçacıklarının kalsinasyon öncesi ($CsSbO_3$) ve sonrasına ($CsSbO_3$ 700) ilişkin XRD desenleri 28

Şekil 4.4 $CsSbO_3$ parçacıklarının genel tarama (a), O 1s(b), Sb 3d (c) ve Cs 3d (d) çekirdek seviyesi modlarına ilişkin XPS spektrumları 29

Şekil 4.5 Oda koullarında sulu ortamda $NaBH_4$ varlığında katalizör kullanılmadan hidrojenasyon tepkimelerine ait UV-Vis spektrumları (a) 2-NP (20 µmol), (b) 4-NP (20 µmol), (c) 2,4-DNP (20 µmol), (d) 2,4,6-TNP (20 µmol)..... 31

Şekil 4.6 Sulu $NaBH_4$ çözeltisinde $CsSbO_3$ varlığında 2-NP, 4-NP, 2,4-DNP ve 2,4,6- TNP'nin katalitik hidrojenaayon tepkimelerinin şematik gösterimi 31

Şekil 4.7 Oda Koşullarında sulu ortamda $NaBH_4$ çözeltisinde $CsSbO_3$ ile katalizlenen indirgenme tepkimelerine ait UV-Vis Spektrumları (a) 2-NP (20 µmol), (b) 4-NP (20 µmol), (c) 2,4-DNP (20 µmol), (d) 2,4,6-TNP (20 µmol)..... 32

Şekil 4.8 $CsSbO_3$ (3 mg) için $NaBH_4$ (0.2 mmol) solüsyonunda farklı sıcaklıklarda zamana karşı nitrofenollerin kalan fraksiyonu grafiği (a) 2-NP (20 µmol), (b) 4-NP (20 µmol), (c) 2,4-DNP (20 µmol) and (d) 2,4,6-TNP (20 µmol) 33

Şekil 4.9 $CsSbO_3$ (3 mg) için sulu $NaBH_4$ (0.2 mmol) çözeltisinde nitrofenollerin katalitik hidrojenasyonuna ait (a) Arrhenius ve (b) Evring-Polonyi grafikleri 34

Şekil 4.10 (a) 2-NP, (b) 4-NP, (c) 2,4-DNP ve (d) 2,4,6-TNP'nin katalitik hidrojenasyonunda $CsSbO_3$'ün yeniden kullanılabilirlik performansı için nitrofenollerin kalan fraksiyonuna karşı zaman grafiği 35

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamalarıyla aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
%	Yüzde
A	Nitrofenolün anlık derişimi
A_0	Nitrofenolün başlangıç derişimi
C	Karbon
C_2H_5OH	Etanol
C_6H_4OH	1,4-Benzendiol (Hidrokinon)
$CaTiO_3$	Kalsiyum titanat
CH_3OH	Metanol
CH_4	Metan
cm^{-1}	Dalga sayısı
CO_2	Karbondioksit
CsCl	Sezyum klorür
$CsSbO_3$	Sezyum antimon oksit
E_a	Aktivasyon enerjisi
eV	Elektrovolt
Fe	Demir
g	Gram
H_2	Hidrojen
H_2O	Su
HCl	Hidroklorik asit
J	Joule
k	Hız sabiti
K	Kelvin

Simgeler	Açıklama
K	Potasyum
kg	Kilogram
kJ	Kilo Joule
L	Litre
mg	Miligram
mL	Mililitre
mM	Milimolar
mmol	Milimol
N_2	Azot
$NaBH_4$	Sodyum borhidrür
$NaBO_2$	Sodyum metaborat
$NaSbO_3$	Sodyum antimonat
Ni	Nikel
nm	Nanometre
NO_2	Azot dioksit
O	Oksijen
O_3	Ozon
^oC	Santigrat derece
Pd	Palladyum
Pt	Platin
Rh	Rodyum
Ru	Rutenyum
Sb_2O_5	Antimon pentoksit
SbO_3	Antimon oksit
SO_2	Kükürt dioksit
T	Sıcaklık
ΔH^*	Aktivasyon entalpisi

Simgeler	Açıklama
ΔS^*	Aktivasyon entropisi
µg	Mikrogram
µmol	Mikromol

Kısaltmalar	Açıklama
AB	Avrupa Birliği
AP	Aminofenol
DAP	Diaminofenol
DNP	Dinitrofenol
HRTEM	High-resolution Transmission Elektron Microscopy (Yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskopisi)
NB	Nitrobenzen
NP	Nitrofenol
ppm	Parts per million (Milyonda bir birim)
rpm	Rate per minute (dakika başına devir sayısı)
RT	Oda Sıcaklığı
SEM	Scanning Electron Microscopy (Taramalı elektron mikroskopisi)
TEM	Transmission Electron Microscopy (Geçirimli elektron mikroskopisi)
UNESCO	Dünya Sağlık Örgütü
USEPA	Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (X-ışınları fotoelektron spektroskopisi)
XRD	X-ray Diffraction **(**X-ışınları kırınımı)

1. GİRİŞ

Hayatın devamı için olmazsa olmaz ön koşullardan biri olan su; yüzyıllardır insanlık tarihinin en önemli gündem maddelerinden biri olmuştur. Son yıllarda hızla artan dünya nüfusu, endüstrileşme ve gelişen ekonomik faaliyetler, su kaynaklarına olan talebin her geçen gün daha da artmasına neden olmaktadır. Kullanıcı sayısındaki artış ve geçmişe oranla daha fazla miktarda su kullanımı göz önüne alındığında, toplam su kaynaklarının sabit potansiyelindeki yeterliliğinin sürdürülebilirliği kaygı yaratmaktadır. Kaynak niceliklerinde ortaya çıkan bu baskının yanı sıra kaynaklarda ortaya çıkan kirlilikler de nitel sorunlara neden olmaktadır. Su kirliliği, doğal veya yapay kaynaklı kirleticiler nedeniyle suyun fiziksel, kimyasal veya biyolojik özelliklerinde meydana gelen olumsuz değişimler şeklinde tanımlanabilir. Yapay kaynaklı kirletici ve atık suların tamamına yakını tekstil, demir-çelik, petrokimya, boya ve ilaç üretimi gibi endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanmaktadır. Bu faaliyetler sonucu ortaya çıkan organik ve inorganik kirleticiler hem deniz, göl, akarsu gibi yüzey sularına hem de yeraltı sularına ve bu sularda yaşayan canlılara oldukça ciddi ve kalıcı zararlar verebilmektedir. Bu zararlı ve kirletici bileşiklerin başında tek veya çok halkalı aromatik bileşikler ve türevleri gelmektedir.

Temel organik kirleticiler olarak değerlendirilen aromatik bileşikler ve türevleri yer altı veya yüzey sularında uzun süre bozulmadan kalabilen, uzun mesafeler boyunca kolaylıkla taşınan, aynı zamanda insan sağlığı üzerinde oldukça olumsuz etkiler oluşturabilen kimyasallardır. Sahip oldukları kimyasal özellikleri ve kararlılıkları nedeniyle doğal parçalanma süreçlerine karşı oldukça dayanıklı ve dirençli olan bu bileşiklere sadece üretildikleri yerlerde değil, hiç üretilmedikleri, hatta kullanılmadıkları yerlerde de yoğun olarak rastlanılabilmektedir. Oldukça tehlikeli ve zararlı olan bu kimyasalların doğadaki nicel yapısı incelendiğinde çok büyük bir yüzdenin nitrofenollere ait olduğu görülmektedir. Zehirli olmaları ve kanserojen yapıları nedeniyle nitrofenoller (2-nitrofenol, 4-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol, 2,4,6- trinitrofenol) öncelikli olarak arıtılması gereken bileşikler grubunda kabul edilmektedir. Fakat geleneksel arıtma yöntemleri genelde uzun süreli, düşük verimli, yüksek maliyetli olmaları ve uygulama zorlukları nedeniyle ihtiyacı yeterince karşılamamaktadır. Bu açıdan yüksek verimli ve uygulanabilir yeni teknolojilerin geliştirilme ihtiyacı devam

etmektedir. Dünya çapında yaygınlaşan mikro ve nano boyuttaki teknolojik ürün ve yöntemler geleneksel arıtma metotlarına alternatif olmaya adaydır.

Nitrofenollerin aminofenollere indirgenmesi için elektrolitik indirgeme yöntemi, homojen ve heterojen katalitik transfer hidrojenasyon, hidrazin hidratlar vb. indirgeyici ajanların kullanımı gibi birçok yöntem kaynakçada karşımıza çıkmaktadır. Fakat bu yöntemler, kullanılan katalizörün geri kazanımındaki zorluklara ve metal oksit kümesinin katalizörden uzaklaştırılması zorluğuna sahiptirler. Bu yaygın yöntemler arasında, indirgeyici ajan olarak sodyum borhidrür ($NaBH_4$) kullanımı, daha kararlı kimyasal hidrit olduğu için umut verici bir yöntem olarak sık sık karşımıza çıkmaktadır.

Geleneksel arıtma yöntemlerinin dezavantajları ve alternatif yöntemlerin yaygınlaşması ile birlikte 21. yüzyılın başlarında popüler bir malzeme olarak karşımıza çıkan perovskit malzemeler, 1839 yılında keşfedilmiştir. ABX_3 genel formülüne sahip ve aynı kristalografik yapıda olan maddeleri genel olarak "perovskite" olarak adlandırabiliriz. Buna ek olarak, perovskit malzemeler; kararlılıkları, direnç seviyeleri ve sistem içerisinde göstermiş oldukları aktiviteleri sebebi ile kataliz süreçlerinde kayda değer veriler sunmuştur.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında Cs-Sb tabanlı yeni bir perovskit yapısı sentezlenerek ve bu yeni perovskit yapılı metal oksit bileşiğinin yapısal ve morfolojik özellikleri gelişmiş enstrümantal tekniklerle (XRD, XPS, SEM, SEM/EDX, SEM-Elementel Haritalama, TEM) ortaya konulmuştur. Sentezlenen bu perovskit yapılı oksit bileşiği daha sonra nitrofenol türevlerinin (2-nitrofenol, 4-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol ve 2,4,6-trinitrofenol) katalitik hidrojenasyonunda herhangi ek bir metal dop edilmeden $NaBH_4$ varlığında katalizör olarak kullanılmıştır. Son olarak her bir substrat için katalitik hidrojenasyon tepkimesi farklı katalizör ve substrat derişimleri ile çeşitli sıcaklıklarda denenerek tepkime kinetiği incelenmiş ve aktivasyon parametreleri (aktivasyon enerjisi, aktivasyon entalpisi ve aktivasyon entropisi) hesaplanmıştır.

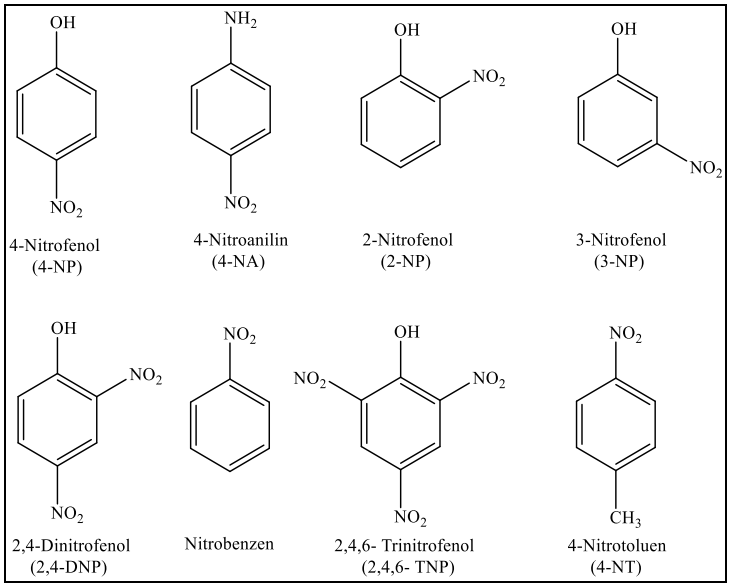
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Çevre, genel bir tanımla belirli bir yerin fiziksel, sosyal, ekonomik ve kültürel özelliklerinin insan yaşamına ve çevresel sürdürülebilirliğe dolaylı veya dolaysız bir etkide bulunabilecek fiziksel kimyasal ve biyolojik etkenlerin sınırları belli bir zaman dilimindeki toplamı olarak ifade edilebilir (Keleş vd., 2009). İnsan faaliyetleri sonucunda doğal çevrenin hava, su, toprak ve ekosistemler gibi bileşenlerine zarar veren ve niteliklerini bozan maddelerin veya enerji formlarının salınması ve bu durumun çevresel dengeyi bozarak doğal kaynakların sürdürülebilirliğini tehdit etmesi olayına "Çevre Kirliliği" adı verilmektedir (Keleş vd., 2009). Son yıllarda, çevre kirliliğinin halk sağlığı üzerindeki etkileri konusunda küresel ölçekte artan bir endişe söz konusu olmuştur (Özkara vd., 2016). Endüstri devriminin başlangıcı ve sanayileşmenin büyümesiyle birlikte tehlikeli endüstriyel kirleticilerin çevreye salınımı sonucunda insan sağlığında ve eko sistemlerde ciddi gerilemeler meydana gelmiştir. Tehlikeli kirleticiler genellikle çok çeşitli su ve organik bazlı kimyasallar tüketen tekstil, kâğıt ve kâğıt hamuru, baskı, demir-çelik, petrol, pestisit, boya, ilaç vb. endüstriyel atıklardan kaynaklanmaktadır (Chiou vd., 2013).

Su, insanların hayatta kalması için vazgeçilmez bir kaynaktır. UNESCO tarafından yayımlanan 2021 Dünya Su Kalkınma Raporu'na göre, küresel tatlı su kullanımı son 100 yılda altı kat artmıştır ve 1980'lerden bu yana yılda yaklaşık %1 oranında büyümektedir. Su tüketiminin artmasıyla birlikte su kalitesi ciddi zorluklarla karşı karşıya kalmaktadır. Sanayileşme, tarımsal üretim ve kentsel yaşam çevrenin bozulmasına ve kirlenmesine neden olmuş, yaşam için gerekli olan su kütlelerini (nehirler ve okyanuslar) olumsuz etkilemiş, sonuçta insan sağlığını ve sürdürülebilir sosyal kalkınmayı etkilemiştir (Xu vd., 2022).

Su kirliliği temel olarak sanayileşme, tarımsal faaliyetler, çevresel faktörler ve kanalizasyon arıtma tesislerinde yoğunlaşmaktadır. Su kirliliğinin ana nedenlerinden biri endüstriyel atıklardır. Bunlar kâğıt hamuru ve kâğıt endüstrisi, tekstil endüstrisi, demir-çelik endüstrisi vb. faktörler yer almaktadır. Endüstriyel üretimlerde çeşitli toksik kimyasallar, organik ve inorganik maddeler açığa çıkmaktadır. Bu atıklar yeterli arıtma yapılmadan ekosisteme bırakıldığında su kirliliğine neden olmaktadırlar (Chowdhary vd., 2020). Bunlar arasında aromatik nitro bileşikleri, özellikle de nitrofenoller,

endüstriyel ve tarımsal atık sularda bulunan başlıca kirleticilerdir. Bunun nedeni sudaki çözünürlükleri ve kararlılıklarıdır. Zararlı yapıları nedeniyle nitrofenoller, ABD Çevre Koruma Ajansı tarafından öncelikli kirleticiler olarak listelenmiştir (Shaoqing vd., 2010). Buna ek olarak Avrupa Birliği (AB) 80/778/EC direktifi doğrultusunda içme suyunda 0,5 μg l^{-1} konsantrasyonda olabileceğini belirtmiş (Rodriguez vd., 2000; El-Bahy, 2013) ve sucul yaşamın zehirlenmesinde önemli bir endişe kaynağı olarak rapor edilmiştir. Bu kirleticiler su rezervuarlarında koku sorunlarına da neden olmaktadır (Megharaj vd., 1991). Bu nedenle, çevrenin korunması için, nitrofenollerin ve diğer organik kirleticilerin endüstriyel atık sulardan uzaklaştırılması hayati öneme sahiptir. Nitrofenoller biyolojik ve kimyasal olarak kararlı bileşiklerdir ve doğal mikrobiyal bozunma yoluyla giderilmeleri zordur (Dai vd., 2009). Suda organik boyalar, nitroaromatik bileşikler, ağır metaller, bakteriler, mantarlar gibi çeşitli kirleticiler bulunmaktadır (Vardhan vd., 2019; Nasri vd., 2021; Some vd., 2021; Manan vd., 2021; Huq vd., 2022). Patlayıcıların, polimerlerin, boyaların, pestisitlerin ve diğer ara maddelerin imalatı gibi farklı uygulamalarda yaygın olarak kullanılan bir veya daha fazla nitro fonksiyonel gruba sahip bu aromatik bileşiklerin kimyasal yapıları Şekil 2.1'de gösterilmektedir. Bu bileşikler arasında 2-nitrofenol, 4-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol ve 2,4,6-trinitrofenol gibi türevler, üzerinde en yoğun çalışılanlar olarak kaynakçada karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 2.1 Farklı kimyasal yapılı nitroaromatik türevleri

Neredeyse tüm nitroaromatik bileşikler insanlar için kanser ajanı olarak bilinmekte ve sonuç olarak insan sağlığı için ciddi sorunlara neden olmaktadır. Örneğin, nitrobenzen karaciğer hasarı, methemoglobinemi, toksik hepatit ve anemi gibi bazı sağlık sorunlarına yol açan nitroaromatik bileşiklerden biridir (Sun vd., 2010). Günümüzde nitroaromatik bileşiklerin katalitik indirgenmesi çok önemlidir, çünkü nitroaromatik bileşiklerin indirgenmesiyle elde edilen amin türevlerinin çok daha masum oldukları ve birçok kimyasal maddenin üretiminde reaktif olarak kullanıldıkları bilinmektedir (Nasrollahzadeh vd., 2020; Malik ve Nath, 2020).

Nitrofenollerin aminofenollere indirgenmesi için elektrolitik indirgeme yöntemi, metal/asit indirgeme yöntemi, homojen ve heterojen katalitik transfer hidrojenasyon (Udupa vd., 1967) hidrazin hidratlar vb. indirgeyici ajanların kullanımı gibi birçok yöntem mevcuttur. Ancak bu yöntemler, katalizör geri kazanımındaki zorluk, metal oksit kümesinin katalizörden uzaklaştırılması zorluğuna sahiptir. Çeşitli yöntemler arasında, indirgeyici ajan olarak $NaBH_4$ kullanımı, daha kararlı kimyasal hidrit olduğu için umut verici bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır (Udupa vd., 1967; Polat vd., 2002; Kojoma vd., 2002; Kumarraja vd., 2004; Chen vd., 2009). Şekil 2.1.'de kimyasal yapıları gösterilen nitrofenol türevlerinin katalitik hidrojenasyon için çok sayıda çalışmanın kaynakçaya kazandırıldığı taramalarımızdan anlaşılmaktadır. Bu çalışmalar içerisinde özellikle metal nanopartiküller olağandışı fizikokimyasal özellikler nedeniyle katalitik uygulamalarda daha yoğun çalışılmaktadır. Şimdiye kadar, Pd^0*@nano*-HAp (Rüzgar vd., 2023), Pd/GNS-NH_2 (Soğukömeroğulları vd., 2019), Au/AC (Fu vd., 2019), AgNP-PG-5 K (Baruah vd., 2013), Fe@NC@Pd HNSs (Duan vd., 2018), RGO@AC/Pd SAC (Xi vd., 2018), ASNTs@Pd (Liu vd., 2018), NCT@Pd (Duan vd., 2017), CMF@PDA/Pd (Xi vd., 2016), PDA-g-C_3N_4/Au (Qin vd., 2019), dendritik platin nanopartiküller (DPN'ler) (Wang vd., 2012) ve Ni-NP/ENF (Karakas vd., 2017) katalizör sistemleri $NaBH_4$ eşliğinde nitrofenol türevlerinin katalitik hidrojenasyonunda aktif nanopartikül esaslı katalizör olarak test edilmiştir. Bununla birlikte, bu tür kararlaştırıcı veya ligand içeren soy metal nanoparçacık sistemlerinin geri kazanılması kolay değildir ve ayrıca tepkimenin çözelti ortamında süspansiyona alınmış nanopartiküllerin varlığı nedeniyle UV/vis spektroskopisi ile izlenmesi de zordur. Dahası, bu kolloidal nanoparçacıkların topaklaşmaya karşı düşük kararlılığı, heterojen katalizördeki en önemli kriterlerden biri olan tekrar kullanılabilirlik performanslarını

düşürür. Bu bağlamda, herhangi bir metal katkılaması yapılmadan hazırlanacak katalitik sistemlerin parçacıkların topaklaşmasını engelleyeceği ve nitrofenollerin aminofenollere katalitik hidrojenasyonunda yüksek tekrar kullanılabilirlik performansı sağlayacağı kaynakçada ifade edilmektedir (Dong vd., 2015).

Modern dünyada, insanlık hala gıda güvenliği, çevre kirliliği ve daha fazlasıyla ilgili sorunlar da dahil olmak üzere çok sayıda zorlukla boğuşmaktadır. Son dönemde elektrokimyasal ve optik sensörler gibi tekniklerinin ortaya çıkması, bu engellerin aşılması için umut vaad etmektedir. Konjuge polimerler, kalkojenitler, metal oksitler ve perovskit gibi bileşikler sensör tasarımına sık sık dahil edilmektedir (Tawfik vd., 2020; Thuy vd., 2021; Qin vd., 2021; Thuy vd., 2021; Fu vd., 2022; Syue vd., 2022; Getachew vd., 2023; Gan vd., 2023). Perovskit malzemeler, yük taşıma kapasitesi, difüzyon etme süresi, yüksek soğurma katsayısı, ayarlanabilir dalga boyu yayılımı, belirgin renk saflığı gibi benzersiz elektronik ve optik özellikleri nedeniyle son yıllarda büyük ilgi görmüştür ve bundan dolayı çeşitli elektronik ve optik cihazlarda kullanım için ideal hale getirilmişlerdir (Wu vd., 2021; Getachew vd., 2023).

Perovskit malzemelerin 21. yüzyılın en umut verici malzemelerinden biri olduğu düşünülmektedir. Gustav Rose ilk keşfi 1839'da (Ural Dağları) yapmış ve maddeye daha sonra Rus mineralog Lev Perovski tarafından yapılan önemli bilimsel katkılarından dolayı "perovskite" adı verilmiştir (Sahoo vd., 2018). ABX_3 genel formülüne ve aynı kristalografik yapıya sahip herhangi bir madde perovskit olarak adlandırılır ve bu madde kolayca inorganik perovskit ve organik-inorganik hibrit perovskit olarak ayrılabilir (Assirey, 2019). Bu arada, perovskit malzemelerin kararlılığı, direnci ve aktivitesi nedeniyle katalizde dikkate değer bir performans gösterdiği rapor edilmiştir (Nada vd., 2016). Perovskitin kristal yapısı ABX_3 genel formülüne sahiptir, burada X ya halojen ya da oksijendir ve A, 12 X iyonu ile kübooktahedral pozisyonu paylaşan oldukça büyük bir katyondur. Altı X anyonu, B adlı küçük bir katyonla bir oktahedral pozisyonu paylaşır (Clark ve Lightfoot, 2016). Perovskit malzemeler genellikle metal oksitler veya kalkojenitler olarak adlandırılırken, istisnai durum olan fotovoltaik özellikler sergileyen perovskit grubu bir tür metal-halojenür perovskittir. Oksit perovskitler gibi, halojenür perovskitler de yüksek oranda iyonik kristallerden oluştukları için yüksek iyonik iletkenlikleri ile karakterize edilirler. Halid perovskitler 60 yılı aşkın bir süredir araştırılmaktadır ve son zamanlarda yeni

nesil yıldız malzemeler olarak ortaya çıkmıştır. Halid perovskitler, yüksek uyarıcı dalga boyu ve ayarlanabilir emisyonları da dahil olmak üzere benzersiz elektriksel ve optik özellikleri nedeniyle fotovoltaik sensörlerde ilgi çekmiştir (Huang vd., 2021; Duan vd., 2023; Lou vd., 2023).

Bu yüksek lisans tez çalışmasında sentezlenen yeni Cs-Sb tabanlı perovskit yapılı bileşikler sınıfına giren yeni bir metal oksit yapısının ($CsSbO_3$) malzeme bilim alanında yapılacak çalışmalara zenginlik katacağı ve önemli bir kaynakça katkısı sağlayacağı düşünülmektedir. Bu noktada yüksek lisans tez çalışmasında, herhangi ek bir metal dop edilmeden sentezlenip karakterize edilen $CsSbO_3$ yapısı doğrudan katalizör olarak nitrofenollerin aminofenollere katalitik hidrojenasyonunda kullanılmıştır. Nitrofenollerin aminofenollere katalitik hidrojenasyonu için katalitikçe etkin, uzun ömürlü ve tekrar kullanılabilir $CsSbO_3$ yapısının ileri tanımlama teknikleri ile yapısal/morfolojik karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Daha sonra her bir substrat için katalitik hidrojenasyon tepkimesi farklı katalizör ve substrat derişimleri ile çeşitli sıcaklıklarda da denenerek tepkime kinetiği incelenmiş ve her bir nitrofenol türevi için aktivasyon parametreleri hesaplanmıştır.

2.1 Çevre Kirliliği

Çevre; canlıların yaşamını sürdürdüğü ve hayatları boyunca tüm ekolojik ilişkilerini devam ettirdiği ortamdır. Kısaca ekosistem olarak tanımlabilir. Fiziksel olarak hava, su ve toprak fiziksel çevreyi; insan, bitki, hayvan ve mikroorganizmalar ise biyolojik çevreyi temsil eder. Yaşamımız ve çevre birbirinden ayrılmayan iki kavramdır. Son yıllarda, çevre kirliliğinin halk sağlığı üzerindeki etkileri konusunda küresel ölçekte artan bir endişe söz konusudur. Bugün anladığımız şekliyle çevre kirliliğini doğuran sanayi devrimidir (Özkara vd., 2016).

Son yıllarda gerçekleşen hızlı sanayileşme, teknolojik glişmeler ve hızla artan nüfus oranı sebebiyle doğa ve çevre olumsuz yönde etkilenmektedir. Bu olumsuzluklar genellikle büyük ölçekte enerji tüketimi, doğal kaynakların aşırı kullanımı, atık üretimi olması sebebiyle biyolojik çeşitliliğin azalması; iklim değişikliği ve ekosistemlerin bozulması hem insan sağlığını hem de doğal yaşamı tehdit eder (İbadullayeva vd., 2019).

Çevre sorunlarında hava kirliliği ilk sırada yer almaktadır. Çünkü insan sağlığına, ekosistemlere ve iklim değişikliğine ciddi etkileri vardır. Özellikle sanayi devrimini yaşayan ülkelerde, bu kirleticiler doğal kaynaklardan gelebileceği gibi insan faaliyetleri sonucunda da ortaya çıkabilir. Örneğin, İngiltere'de eski yüzyıllarda ortaya çıkan hava kirliliği o dönemde de ciddi bir sorun olarak ele alınmıştır (Turgut, 1998). Yapılan aktiviteler sonucunda hava, su ve toprakta olumsuz gelişmelerin yaşanması ekolojik dengeyi bozmakla beraber ortaya çıkan koku, gürültü ve atıklar ile birlikte istenmeyen sonuç olarak "Çevre Kirliliği" meydana gelmektedir (Türkman, 1993).

2.1.1 Çevre Kirliliği Nedenleri

Çevre kirliliği nedenleri oluşma şekillerine göre sınıflara ayrılmaktadır. Bunlar sırasıyla; fiziksel kirlenme, kimyasal kirlenme ve biyolojik kirlenme olarak adlandırılmaktadır.

2.1.2 Fiziksel Kirlenme

Çevreyi meydana getiren hava, su ve toprağın fiziksel özelliklerinin tamamının veya bir kısmının fiziksel olarak bozulması olayına fiziksel kirlenme denilmektedir. Fiziksel Kirlenme, çevrede zarara neden olan malzeme ve nesnelerin girmesidir. Örneğin; su şişelerinin yanlış yerlere atılması fiziksel kirlenmenin birinci türü olarak kabul edilir.

2.1.3 Kimyasal Kirlenme

Çevreyi meydana getiren hava, su ve toprağın kimyasal özelliklerinin doğal birikim veya kirlenme sebebiyle canlı yaşamını tehlikeye atacak biçimde bozulması kimyasal kirlenme olarak adlandırılmaktadır. Örneğin; fabrikaların çeşitli katı ve sıvı atıklarının verimli olan tarım arazilerine ve sulama kaynağı olarak kullanılan akarsulara ve nehirlere boşaltılması sonucunda bu kaynaklar zararlı ağır metallerin birikimi sonucu kimyasal kirlenmeye maruz kalmıştır (Subaşı, 2010).

2.1.4 Biyolojik Kirlenme

Çevreyi meydana getiren hava, su ve toprağın çeşitli mikroorganizmalarla kirlenmesi olayına biyolojik kirlenme adı verilmektedir. Biyolojik kirlenme genel olarak gıdalarımızın veya çevremizin mikroorganizmalarla kirlenmesi anlamına gelir.

2.2 Çevre Kirliliği Türleri

2.2.1 Hava Kirliliği

Çeşitli endüstriyel ve ulaşım faaliyetleri, kirliliğin kaynağı olan bir dizi yaygın kirleticiyi serbest bırakmaktadır. Buna örnek olarak sülfür oksitler, karbon, halojen gazlar, azot, zehirli ağır metaller, uçucu hidrokarbonlar ve ozon örnek verilebilir. Bu kirleticilerin çoğu, küçük miktarlarda serbest bırakılsalar dahi çevrede birikme yaparak yüksek seviyelere ulaşmaktadır. Birçok bileşik dönüşüm geçirerek ana bileşiğinden daha tehlikeli forma dönüşür ve uzun süre maruz kalınması durumunda kronik toksisiteye sebep olur (Ahmed, 2007).

Hava kirliliğinin sağlık üzerine duyarlılığı, kirlikiğin ve kirleticinin türüne, maruz kalma derecesine, etkileşimde bulunduğu kimyasalların varlığına, bireyin yaşına ve fizyolojisine bağlıdır (McNeill, 2000; Davis vd., 2002; Borsos vd., 2003; Rhind, 2009). Atmosferin alt kısmı "hava" olarak bilinir ve esas olarak oksijen, azot, diğer gazlar ve parçacıklardan oluşur. Bu kaynaklarla ilgili enerji tüketimi ve var olan evrim maalesef insan kaynaklı kirliliğin başlıca nedenidir ve bu kirlilik havanın kalitesini de değiştirmektedir. Tarihi önem sırasına bakacak olursak bitkiler, hayvanlar ve insanlar üzerindeki genel etkilere göre hava kirleticileri dört ana gruba ayrılmaktadır:

- ✓ Azot oksitler (NO_x: NO, NO_2),
- ✓ Karbondioksit (CO_2),
- ✓ Kükürdioksit (SO_2),
- ✓ Ozon (O_3)

CO_2 ve NO_x'ler başlıca kirleticileridir ve doğrudan kaynaklardan emilirler. İnsan kaynaklı hava kirleticilerin en önemli grupları ise; endüstriyel işletmeler, ulaşım, konut

ısıtma sistemleri ve tarımsal faaliyet gösteren fabrika sistemleri olarak tanımlanmatadır (Popescu vd., 2010).

Ozon hem bitki hem de insan sağlığı için risk taşıyan dünyanın en önemli hava kirleticilerinden biridir (Royal, 2008). Günümüzde ekosistemler, özellikle orman sistemleri, net bir ozon kaynağı olarak hareket etmektedir. Hava kirliliği etkisi ancak, ormanlardaki ağaç kesilmesini azaltarak ve toprakta bulunan nitrojen oksit emisyonunu artıran tarımsal faaliyetlerin yerini ormanların almasıyla azaltılabilir (Ehhalt vd, 2001).

Ozon, iklim düzenlemesi için de çok önemlidir. Ozon, bir sera gazı olarak oynadığı rolün yanı sıra, toprak ekosistemlerinde iklim düzenleme hizmetlerinde de büyük etkilere sahip olabilir (Sitch vd., 2007).

Asit yağmurları temel olarak enerji santralleri, otomobiller ve iş makineleri tarafından kömür ve petrolün yakılması sonucunda atmosfere azot ve sülfür salınmasından kaynaklıdır. Asit yağmurlarının meydana getirdiği tehlikeler ilk olarak 1970'lerin sonunda fark edilmiştir. Asit yağmuru özellikle su ekosisteminde asiditeyi arttırır ve balık türlerinin pek çoğunu kötü yönde etkiler (Raghav vd., 2013).

Doğal bir kaynak olan SO_2'nin üretimi çoğunlukla insan kaynaklıdır ve en önemli SO_2 kaynağı fosil yakıtlardan kömür enerjisi elde eden santrallerdir (Raghav vd., 2013).

2.2.2 Toprak Kirliliği

Doğal çevrenin temel bir parçası olan toprak; bitkiler, hayvanlar, göller ve diğer tüm fiziksel unsular kadar önemlidir. Çeşitli organizmalara yaşam alanı sağladığı gibi yeryüzü ile atmosfer arasındaki ilişkiyi control eder ve atmosferde bulunan gazlar için sadece kaynak dceğil aynı zamanda bir depo görevi görür. Topraklar yalnızca doğal süreçleri yansıtmakla kalmaz, aynı zamanda hem günümüzde hem de geçmişte gerçekleşmiş olan insan faaliyetlerini kaydeder (Mishra vd., 2016).

Toprak kirliliği, toprağı kirleten maddelerin varlığı nedeniyle toprak verimliliğinin azalmasıdır. Toprak kirleticileri toprağın kimyasal, fiziksel ve biyolojik özellikleri üzerinde olumsuz etkiye sahiptir. Bu kirleticiler; kimyasallar, gübreler, pestisitler, atılan yiyecekler, radyoaktif atıklar, giysiler, plastikler, şişeler ve deri eşyalar vb atıklardır (Mishra vd., 2016).

Toprakta bulunan ağır metal kirliliği dünyanın birçok yerinde en önemli sorunlardan bri haline gelmiştir (Facchinelli vd., 2001; Solgi vd., 2012). Ağır metaller toprakta doğal olarak oluşabilse bile sanayileme, kentleşme, tarım ve madencilik gibi insan kaynaklı kirlilik de bu oluşuma olumsuz yönde katkı sağlamaktadır (Facchinelli vd., 2001). Birçok çalışma da bunu destekler niteliktedir (Li vd., 2014). Demir, kurşun, bakır, cıva, siyanür, çinko, kadmiyum, asitler ve alkaliler gibi kimyasallar endüstriyel atıklarda bulunur veya doğrudan suyla ya da dolaylı olarak hava yoluyla toprağa ulaşır. Bitkileri bu kirleticilerden korumak için bilinçsizce ve sürekli olarak kullanılan pestisitler, toprağın ana bileşimini değiştirmekte ve toprağı bitki yetiştirilemeyecek seviyede toksik hale getirmektedir. Sonuç olarak, bitkilerin büyümesi ve gelişmesi açısından yıkıcı bir etkiye sahiptirler ve tarımsal verimin boyutunu azaltırlar. Bozunan ürünlerin bitkiler tarafından emilimi sonucunda besin zincirine karışarak ekolojik dengede ve yeryüzündeki canlıların sağlığında büyük bozulmalara yol açabilir (Mishra vd., 2016).

2.2.3 Su Kirliliği

Son dönemde ortaya çıkan organik kirleticiler, tarımsal ve kentsel kaynaklardan gelen yeraltı sularında daha önce tespit edilmemiş ve önemli olduğu düşünülen bileşiklerdir. Organik kirleticiler arasında pestisitler, atık su yan ürünleri, endüstriyel atıklar, ilaçlar (farmasötikler), kokular, kişisel bakım ürünleri, gıda katkı maddeleri, yüzey aktif maddelerin yanı sıra kafein ve nikotin gibi bileşikler de bulunmaktadır (Stuart vd., 2011; Raghav vd., 2013).

Yeraltı sularının kirlenmesi giderek artan bir endişe kaynağıdır ve diğer tatlı su kaynaklarına nazaran daha az araştırılmıştır (Kümmerer, 2009; Pal vd., 2010). Bugüne kadar organik kirleticilerin oluşumu yüzey suları ve atık su ortamlarında, yer altı suları kaynaklarına kıyasla çok daha iyi karakterize edilmiştir (Pal vd., 2010). Atıksular çevredeki organik kirleticilerin ana kaynağıdır. Atıksuların ve yüzey sularının yeraltı sularına kıyasla daha fazla organik kirletici içerdiği düşünülmektedir. Ancak bu durum genel olarak daha düşük ve sınırlı sayıdaki yer altı suyu konsantrasyonlarında çalışılmasının analitik yöntemlerinin bir sonucu olabilir (Stuart vd., 2011).

Organik kirleticilerin insan ve ekosistem sağlığı üzerine etkileri büyük ölçüde bilinmektedir ve çevrede nasıl hareket ettikleri ve hareket ettikleri alan boyunca hangi doğrultuda dönüşecekleri ve bozulacakları hakkında çok az şey bilinmektedir. Bazı çalışmalar, belirli organik kirleticilere çok düşük seviyede maruz kalmanın bile biyolojik sistemler üzerine olumsuz etkileri olabileceğini göstermiştir. Bu etkiler suda yaşayan bazı türlerde ve balıklarda görülmüş, ancak insanlarda gözlemlenmemiştir (Raghav vd., 2013).

Pestisitler, dünya çapında yeraltı sularında uzun bir süredir çok düşük konsantrasyonlarda tespit edilen ve bilinen en yaygın kirleticilerdir (Tappe vd., 2002). Doğaları gereği bozunmaları toksiktir ve birçoğu biyolojik olarak aktiftir (Stuart vd., 2011). Pestisitler dışında farmasötik kimyasallar da çevrede sıklıkla gözlenmektedir. Farmasötik maddelerin varlığı uzun zamandır sucul ortamda bir tehtid olarak kabul edilmektedir. İlaçların çevreye yayılmasının başlıca sebepleri, kullanılmayan ilaçların atılması, insan dışkısı ve tarımsal ilaçlamalardır (Barnes vd., 2008).

2.3 Nitro Aromatikler

Son yıllarda, su kirliliği dünyadaki önemli endişelerden biri olmuştur çünkü insanlar, hayvanlar ve bitkiler gibi tüm canlıların sağlığı buna bağlıdır. Ayrıca su kirliliğinin tarımın ve ekonominin gelişmesi üzerinde de önemli etkileri vardır. Aslında, insan yaşamının makineleşmesi ve çeşitli fabrika ve endüstrilerin gelişmesi çevrede ve suda kirliliğe neden olmaktadır (Cheng vd., 2020).

Suda organik boyalar, nitroaromatik bileşikler, ağır metaller, bakteriler, mantarlar vb. gibi çeşitli kirleticiler bulunmaktadır. Para-, meta- ve orto-nitrofenol (PNP, MNP ve ONP) dahil olmak üzere nitrofenoller; pestisit, ilaç, kauçuk üretimi, ahşap koruyucu ve sentetik boya üretiminden kaynaklanan bir tür tehlikeli ve toksik kirleticidir (Pandey ve Mishra, 2014; Sahiner vd., 2015).

Bu toksik kirleticiler kontrolsüz bir biçimde atık sulara salınmaları sebebiyle genellikle “Su Kirleticiler” olarak anılmaktadır. Nitrofenoller, kanserojen olmaları sebebiyle önemli sağlık riskleri oluşturmakta, et ve yumurta gibi hayvansal ürülerde kalıntı bırakabilmektedirler. Ayrıca nitrofenoller diğer nitroaromatikler arasında Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından en zararlı 114 kirletici

arasında yerini almıştır (Dong vd., 2015). Sonuç olarak, nitroaromatiklerin toksisitesi nedeniyle, çevreden ve sulardan uzaklaştırılmaları gerekir. Nitroaromatiklerin sudan uzaklaştırılması için adsorpsiyon, radyoliz, katalitik hidrojenasyon vb. dahil olmak üzere çeşitli yöntemler vardır (Kumar vd., 2020). Ancak, çözünebilir ve kararlı nitrofenollerin geleneksel atık su arıtımı yoluyla verimli ve tamamen giderilmesi zordur (Marais ve Nyokong, 2008). Nitrofenollerin katalitik hidrojenasyonu giderek atık su arıtımının odak noktası haline gelmiştir, çünkü toksik nitrofenoller çeşitli katalizörlerin hızlandırılmasıyla kısa sürede tamamen faydalı aminofenollere indirgenebilmektedir.

Nitrofenollerin aminofenollere hidrojenanasyonu için şimdiye kadar demir-asit indirgemesi (Chiou vd., 2013), elektrolitik indirgeme (Zhang vd., 2014), katalitik hidrojenasyon (Shen vd., 2014; Wen vd., 2014) gibi çeşitli yaklaşımlar rapor edilmiştir. Demir-asit indirgemesi genel olarak düşük seçiciliğe sahip güçlü asidik ortam gerektirir. Bu arada, işlem sırasında büyük miktarda metal oksit üretilir ve bu da maalesef çevre sorunlarına neden olur. Elektrolitik indirgeme genellikle asidik veya alkali ortamda gerçekleştirilir ve yüksek enerji tüketimi gerektirir. Yukarıda bahsedilen tüm uygulanabilir rotalar arasında sadece katalitik hidrojenasyon uygun maliyetli bir süreçtir çünkü bu yöntem hafif reaksiyon koşulları altında düşük emisyonla yüksek dönüşüm verimliliğini hedefler. Nitekim, değerli metal bazlı katalizörler; yaygın kullanım alanları, ulaşım kolaylığı ve yüksek maliyetlerine rağmen (Pt, Rh, Ru, Au vb) hidrojenasyon için önde gelen katalizörler olmaya devam etmektedir (Ji vd., 2014; Pandey ve Mishra, 2014).

Günümüzde katalitik hidrojenasyon çok önemlidir. Çünkü nitroaromatiklerin hidrojenlenmesiyle çeşitli amin türevleri sentezlenebilmektedir. Farklı katalizör türleri arasında heterojen katalizörler, çevreye duyarlı kullanımı, yüksek verimliliği, kolay işlenmesi ve ekonomik yapıları nedeniyle nitroaromatiklerin indirgenmesinde çok etkilidir (Nasrollahzadeh vd., 2020; Malik vd., 2020).

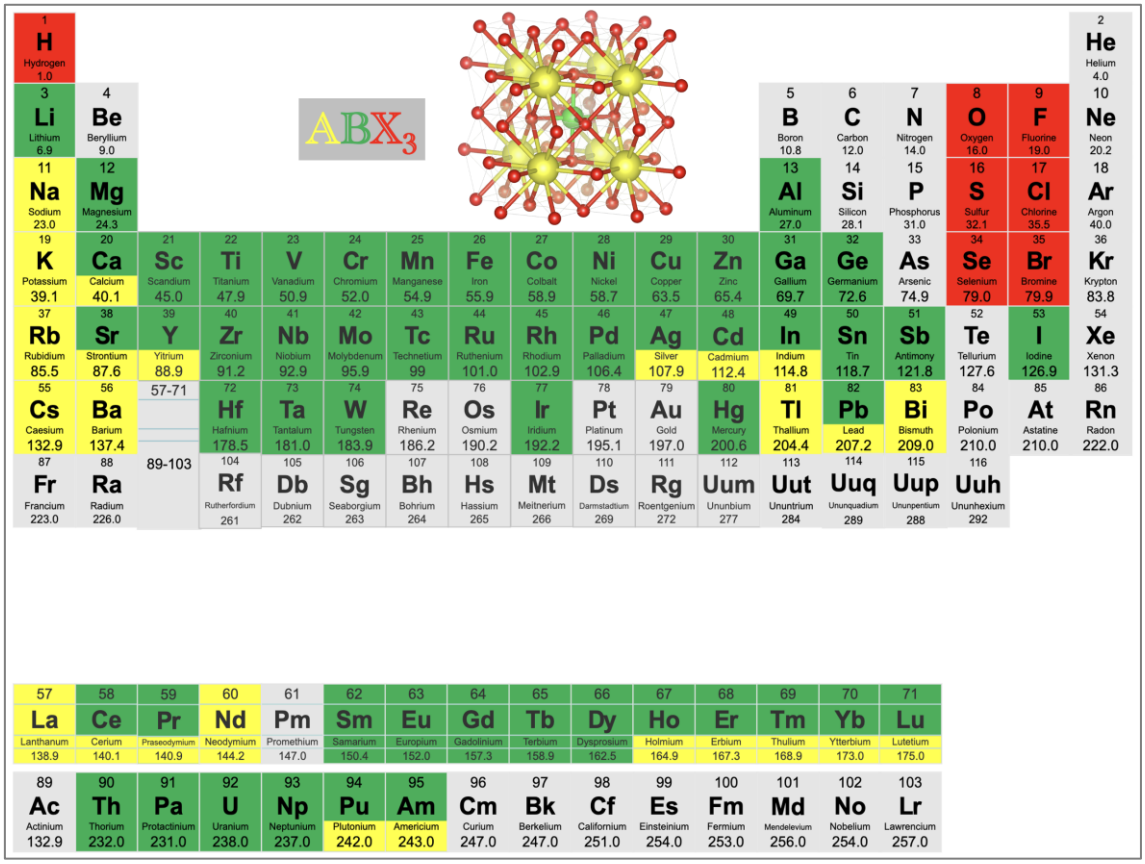
Sonuç olarak, heterojen katalizörler uygun tasarımları ve hassas seçicilikleri sayesinde indirgeme sürecini önemli ölçüde iyiletirebilirç daha çevreci katalitik sistemlere olan ihtiyacın ve talebin artmasıyla beraber, tercihen sulu ortamda gerçekleşebilen çevre dostu proseslerin geliştirilmesi oldukça arzu edilmektedir (Mohammadi vd., 2021).

2.4 Perovskitler

İnsanoğlu tehlikeli atıklar, toksik kirleticiler ve bunların çevresel ortamlardaki kontaminasyonu (bulaşıcılığı) ile ilgili birçok çevresel sorunla baş etmeye çalışmaktadır (Ahmed vd., 2022). Sucul ortam, organizmaların yeryüzündeki varlığında önemli bir role sahiptir. Su, doğada bol miktarda bulunmasına rağmen, tabakalar arasındaki farklılıkları sebebiyle ticari ve evsel kullanımı büyük ölçüde olumsuz etkilemektedir (Levina vd., 2014). Sanayileşmenin hızla artışı, su ortamına çok sayıda kirleticinin deşarj edilmesine sebep olmaktadır. Bu da canlı organizmalar için bir tehdit oluşturmaktadır. Su kalitesindeki ve mevcut su kaynaklarının miktarındaki azalış nedeniyle 2030 yılında dünyanın %40 oranında küresel su krizi ile karşılaşması ne yazık ki önlenemez bir gerçektir (Van Vliet vd., 2021). Ayrıca, özellikle tarımda gübre veya pestisit uygulaması, hayvancılık faaliyetleri, uygun olmayan sulama yöntemleri, endüstriyel atık su deşarjı, madencilik vb antipatojenik faaliyetler nedeniyle içme suyu kalitesi düşmüştür (Khatri ve Tyagi, 2015). Atık suların arıtımı için membran ayırma, biyolojik arıtma, filtrasyon, adsorpsiyon, kimyasal arıtma ve kataliz gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bununla beraber, bu yöntemlerden bazıları yüksek maliyeti, düşük verimliliği ve çevresel etkileri gibi engellerle karşılaşmaktadır. Bu nedenle, temiz arıtılmış su elde etmek amacıyla atık suyun arıtılması için etkili bir teknik bulunmasına ihtiyaç vardır (Dong vd, 2015; Getachew vd., 2023).

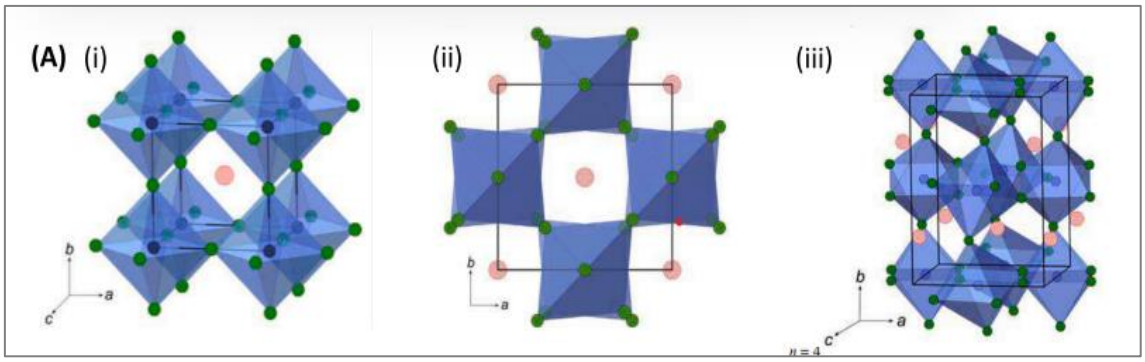
Perovskit malzemeler, yük taşıma kapasitesi ve hareketliliği, taşıyıcı difüzyon uzunlukları, yüksek soğurma katsayıları, mükemmel ışık kırıcı özelliği, ayarlanabilir emisyon dalga boyu, belirgin renk saflığı ve fotolüminesans kuantum verimi gibi benzersiz elektronik ve optik özellikleri nedeniyle son yıllarda büyük ilgi görmüştür ve bu da onları çeşitli elektronik ve optik cihazlarda kullanım için ideal hale getirmiştir (Wu vd., 2021). Temel olarak Perovskit, ABX_3 genel formülüne sahip oksit ailesine ait seramik bir malzemedir. Buna en temel örnek $CaTiO_3$ olarak gösterilir (Tanaka ve Misono, 2001). ABX_3 formundaki perovskit malzemelerin genel elementel bileşimi Şekil 2.2'de özetlenmiştir. Belirgin sarı renk genellikle alkali toprak veya nadir toprak katyonlarını temsil eder. Perovskit metal oksitlerde A bölgesi katyonları, kübik oktahedral kafes sisteminde 12 kat X anyonları tarafından koordine edilir. Yeşil renkle işaretlenen B, 6 kat X anyonları tarafından işgal edilen geçiş metali katyonlarıdır. A

katyonu genellikle daha büyük, pozitif yüklü bir iyondur, B katyonu ise daha küçüktür ve pozitif veya negatif yüklü olabilir (Xu vd., 2016; Ansari vd., 2018; 2020; Kumar ve Naidu, 2021; Monama vd., 2022).



Şekil 2.2 ABX_3 formundaki perovskit malzemelerin genel element bileşimi

Toprak alkali metaller perovskite mekanik direnç sağlarken, geçiş metalleri redoks reaktivite sürecini iyileştirir (Pankaj ve Anil, 2022). A, 12 X iyonu ile kübooktohedral pozisyonu paylaşan oldukça büyük bir katyondur. Altı X anyonu, B adlı küçük bir katyonla bir oktohedral pozisyonu paylaşır. Şekil 2.4.1. ABX_3 perovskit yapısını göstermektedir (Clark ve Lightfoot, 2016).



Şekil 2.3 İdeal perovskit yapısı ABX_3

İdeal perovskit yapısı ABX_3 (*i*), burada B bölgesi katyonlarının, kübik birim hücrenin orijininde BX_6 oktahedral köseyi nasıl paylaştığı şematize edilmiştir; (*ii*) 14/mcm yapısındaki bozunma anlamına gelen CuF_6 oktahedralının faz dışı Jahn- Teller Bozunlamarı şamtize edilmiştir; (*iii*) $NaFeF_3$ 'ün ortorombik Pnma perovskit üstyapısı şematize edilmiştir (Megaw, 1945).

Perovskit malzemeler genellikle metal oksitler veya kalkojenitler olarak adlandırılırken istisnai fotovoltaik özellikler sergileyen perovskit grubu bir tür metal halojenür perovskittir. Oksit perovskitler gibi, halojenür perovskitler de yüksek oranda iyonik kristallerden oluştukları için yüksek iyonik iletkenlikleri ile karakterize edilirler. Perovskitler, farklı teknolojik uygulamalrda yapısal, elektronik, manyetik ve refrakter (ısıya dayanıklı) malzemeler olarak kullanılan ferro, piezo, piroelektril ve elektro-optik etkiler gibi benzersiz özellikler sergilerler (Kilner, 1991). Ayrıca perovskit malzeme; kararlılığı, direnci ve aktivitesi nedeniyle katalizde dikkate değer bir performans göstermektedir (Nada vd., 2016). Halid perovskitler 60 yılı akın bir süredir araştırılmaktadır ve son zamanlarda yeni nesil yıldız malzemeler olaeak ortaya çıkmıştır. Halid perovskitler, yüksek fotolüminesans, kuantum verimi ve ayarlanabilir emisyonları da dahil olmak üzere benzersiz elektriksel ve optik özellikleri nedeniyle sensör uygulamalarında ilgi çekmektedir (Duan vd., 2023; Lou vd., 2023).

Perovskit malzemenin kısaca sağladığı avantajlar şunlardır;

- ✓ değerlikleri, sitokiyometreleri ve boşlukları çeşitli olabilir,
- ✓ çok çeşitli bileşimsel ve temel elementlerden sentezlenirler, ancak temel yapılar benzerdir ve,
- ✓ toplu yapıları karakterize edilebilir (Pankaj ve Anil, 2022).

Bugüne kadar perovskitlerin fotokatalitik uygulaması üzerine bazı çalışmalar yapılmıştır. Ve ne genel olarak hazırlama, modifikasyon ve ileri oksidasyon proseslerine dayalı uygulama üzerine yoğunlaşılmıştır. Bu durum bozunma mekanizmaları ve organik kirletici bakımından zengin olan atık su arıtımı için fotokatalitik uygulama üzerine bir çalışma boşluğu bulunduğu anlamına gelmektedir. Bu boşluk göz önüne alındığında, çalışmamızda atık su giderimi ve kullanılan yöntemler ile ilgili mevcut gelişmelere odaklanılmıştır. Diğer taraftan kaynakça incelendiğinde atık sulardan nitrofenol türevlerinin katalitik hidrojenasyon yoluyla uzaklaştırılması da perovskit bazlı malzamelerin doğrudan veya dolaylı olarak kullanıldığı herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle hem yeni bir perovskit yapısının sentezlenerek kaynakçaya kazandırılması hem de söz konusu perovskit yapısına ekstra herhangi bir metal katkılaması yapılmadan doğrudan nitrofenol hidrojenasyonunda kullanılmış olması tez çalışması sayesinde olmuştur.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Kimyasallar

Hem Cs-Sb tabanlı perovskit yapılı metal oksit bileşiğinin sentezinde hem de katalitik hidrojenasyon tepkimelerinde kullanılmak üzere sezyum klorür (CsCl), antimon (III) klorür ($SbCl_3$), 2-nitrofenol (2-$(NO_2)C_6H_4OH$, 2-NP), 4-nitrofenol (4-$(NO_2)C_6H_4OH$, *p*-nitrofenol, 4-NP), 2,4-dinitrofenol ($(O_2N)_2C_6H_3OH$, α-dinitrofenol, 2,4-DNP) ve 2,4,6-trinitrofenol ($(O_2N)_3C_6H_2OH$, pikrik asit, 2,4,6-TNP), etanol (C_2H_5OH), metanol (CH_3OH), hidroklorik asit (HCl, ACS reagent, 37%) ve sodyum borhidrür ($NaBH_4$) Sigma-Aldrich firmasından ticari olarak temin edildi. Deiyonize su, musluk suyundan cihazla saflaştırıldı (Human RO 180). Tüm cam eşyalar ve teflon kaplı manyetik balıklar asetonla temizlendi ve saf suyla yıkandıktan sonra 150 °C'ye ayarlanmış fırında gece boyunca kurutulduktan sonra kullanıldı.

3.1.2 Cihazlar

Laboratuvar çalışmalarında genel amaçlı kullanılan ve bölümümüz envanterinde yer alan cihaz ve ekipmanlar;

- VWR Dry Line marka etüv
- CLS Scientific Vacuum Drying Ovens marka vakumlu etüv
- Heidolph MR 3004 Safety marka magnetik karıştırıcılı ısıtıcılar
- Azot vakum sistemi
- IKA RO 5 marka çoklu karıştırıcı
- Human RO 180 marka deiyonize su cihazı
- Hanna Instruments Woonsocket RI USA marka pH metre

Sentezlenen Cs-Sb tabanlı perovskit yapılı metal oksit bileşiğinin karakterizasyonu için yapılan analizler ise şunlardır:

TEM analizleri, ODTÜ merkezi araştırma laboratuvarında;

- JEOL JEM-200CX

SEM analizleri, Van YYÜ merkezi araştırma laboratuvarında;

- Zeiss Sigma 300

XPS analizi, ODTÜ merkezi araştırma laboratuvarında;

- Kratos AXIS ultra imaging X-ray photoelectron spectrometer

XRD analizi, ODTÜ merkezi araştırma laboratuvarında;

- Bruker AXS D8-Advanced diffractometer

3.2 Yöntem

3.2.1 Cs-Sb Tabanlı Perovskit Yapılı Metal Oksit Partiküllerin Sentezi

Bu tez çalışması kapsamında ilk kez kaynakçaya kazandırılmış olan $CsSbO_3$ parçacıkları hidrotermal yöntem kullanılarak hazırlanmıştır. Tipik olarak 0.75 M $SbCl_3$ ve 0.25 M CsCl, 50 ml su:etanol çözeltisi içerisinde çözüldü. Öncü tuzlar, homojen bir çözelti elde etmek için oda sıcaklığında 30 dakika boyunca manyetik bir karıştırıcı üzerinde karıştırıldı. Daha sonra hazırlanan $SbCl_3$:CsCl çözeltisi 50 mL'lik Teflon hatlı hidrotermal reaktöre (otoklav) aktarıldı ve 180 °C'de 10 saat fırında tutuldu. Son olarak reaktör oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve çökeltiler elde etmek için çözelti santrifüjlendi. Beyaz-sarı çökelti birkaç kez yıkandı ve 70 °C'de 12 saat kurutuldu. Bu işlemde çiçek şeklindeki $CsSbO_3$ tozları hazırlandı ve $CsSbO_3$-Room olarak adlandırıldı. Oktahedron şekli elde etmek için hazırlanan $CsSbO_3$ tozları 700 °C'de 10 saat kalsine edildi ve $CsSbO_3$-700 olarak ifade edildi.

3.2.2 Cs-Sb Tabanlı Perovskit Yapılı Metal Oksit Yapısının Nitrofenollerin Hidrojenasyonu Tepkimelerindeki Katalitik Etkinliği

Tez çalışmasında substrat olarak kullanılan nitrofenollerin (2.78 mg 2-NP; 2.78 mg 4-NP; 3.68 mg 2,4-DNP; 4.58 mg 2,4,6-TNP) belirli derişimde (2.0 mM, 20 μmol nitrofenol) sulu çözeltileri hazırlanarak oda sıcaklığına ayarlanmış ceketli bir Schlenk içerisine konulmuş ve üzerine yine belirli miktarda hazırlanmış olan katalizör ($CsSbO_3$; 3 mg) eklenmiştir. Karışım 15 dakika boyunca termal dengeye ulaşması için karıştırılmış ve sonrasında tepkime ortamına suda çözünmüş $NaBH_4$ (0.2 mmol, 77.2

mg) ilave edilerek 700 rpm karıştırma hızında katalitik hidrojenasyon tepkimesi başlatılmıştır. Katalitik tepkime devam ederken belirli zaman aralıklarında tepkime kabından numune alınarak seyreltilmiş ve laboratuvarımızda bulunan Shimadzu UV-3600 UV–vis spektrofotometre ile nitrofenollerin dönüşüm verimliliği analiz edilmiştir. Absorbsiyon spektrumları, nitrofenollerin karakteristik absorbsiyon pikleri kullanılarak hesaplanmıştır. Nitrofenol derişimi, standart çözeltilerin absorbansı ile oluşturulmuş bir kalibrasyon eğrisi kullanılarak hesaplanmıştır. Katalitik hidrojenasyonun bir ölçüsü olarak nitrofenollerin aminofenollere dönüşümü;

$$\text{Dönüşüm} = A/A_0$$

formülü ile hesaplanmıştır. Bu denklemde A_0 nitrofenolün başlangıç derişimini A ise ölçümün yapıldığı sıradaki derişimi ifade etmektedir. 2-NP, 4-NP, 2,4-DNP ve 2,4,6-TNP bileşiklerinin karşılık gelen aminofenollere katalitik hidrojenasyon tepkimelerinde indirgeyici ajan olarak $NaBH_4$ kullanılmaktadır ve hem ılımlı koşullar gerektirmesi hem de çevreye duyarlı davranışı nedeniyle diğer yöntemlere kıyasla daha avantajlı olarak değerlendirilmektedir (Fernandes vd., 2009). İndirgeyici madde olarak $NaBH_4$ kullanıldığında indirgeme tepkimesi hidroliz yoluyla gerçekleşir ve ürün olarak da H_2 elde edilir.

$$NaBH_4 + 2H_2O \rightarrow NaBO_2 + 4H_2$$

İndirgeme tepkimelerinin sadece $NaBH_4$ kullanıldığında ya hiç gerçekleşmediği ya da çok uzun süre gerektirdiği yapılan çalışmalar anlaşılmıştır. Bu nedenle indirgeme için tek başına yeterli olmayan $NaBH_4$ ile birlikte bir katalizöre de ihtiyaç duyulmaktadır (Pradhan vd., 2002).

3.2.3 Cs-Sb Tabanlı Perovskit Yapılı Metal Oksit Yapısının Nitrofenollerin Hidrojenasyonu Tepkimelerindeki Tekrar Kullanılabilirlik Performansının Araştırılması

Hazırlanmış Cs-Sb tabanlı perovskit yapılı metal oksit bileşiğinin tekrar kullanılabilirlik performansını incelemek üzere bir tepkime tamamlandıktan sonra filtre edilerek izole edilmiş ve etanol-su karışımı ile birkaç defa yıkanarak vakum etüvde kurutulmuştur. Sonra, kurutulmuş katalizör tartılmış ve eş miktarda substrat ile katalitik tepkime gerçekleştirilmiştir.

3.2.4 Cs-Sb Tabanlı Perovskit Yapılı Metal Oksit Yapısının Nitrofenollerin Hidrojenasyonu Tepkimelerindeki Aktivasyon Parametrelerinin Belirlenmesi

Cs-Sb tabanlı perovskit yapılı metal oksit bileşiği kullanılarak nitrofenollerin katalitik hidrojenasyonu tepkimelerine ait aktivasyon parametrelerini (E_a: Aktivasyon Enerjisi; ΔH^*: Aktivasyon Entalpisi; ΔS^*: Aktivasyon Entropisi) hesaplamak için farklı sıcaklıklarda tepkimeler gerçekleştirilmiş ve bu amaçla Arrhenius/Eyring-Polanyi eşitlikleri kullanılmıştır.

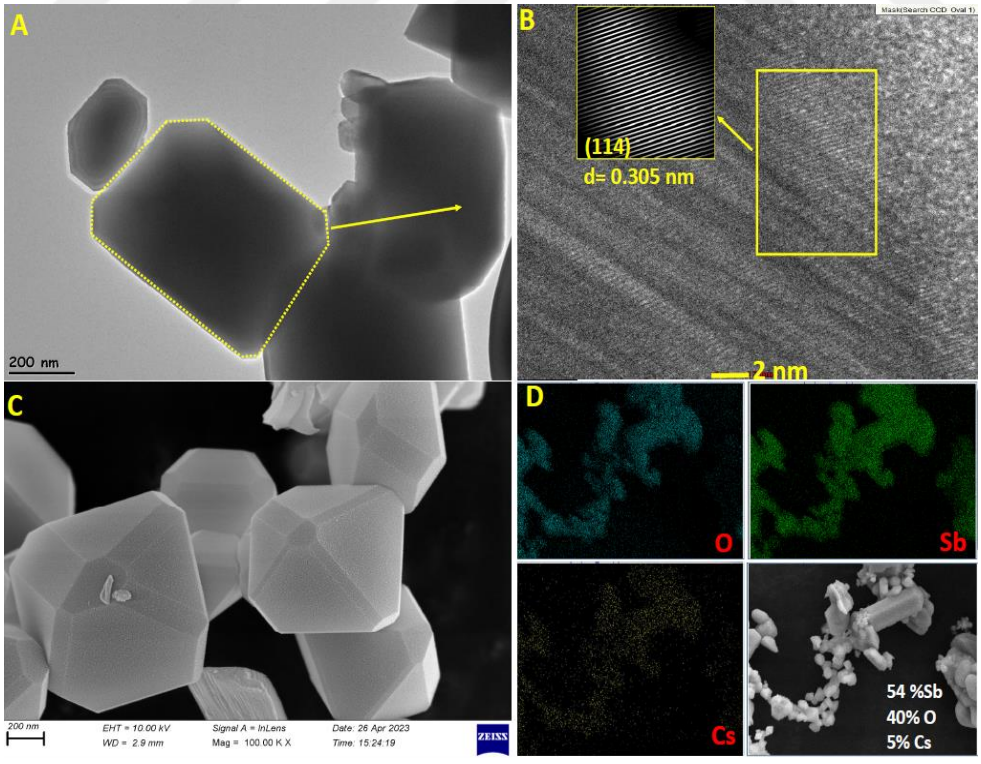
3.2.5 Cs-Sb Tabanlı Perovskit Yapılı Metal Oksit Yapısının Tanımlanması

Cs-Sb tabanlı perovskit yapılı metal oksit bileşiği katalitik uygulama öncesi XRD, XPS, TEM, HRTEM, SEM, SEM-Elementel Haritalama teknikleri kullanılarak tanımlanmıştır. Bu analitiksel yöntemlerden XRD; Cs-Sb tabanlı perovskit yapılı metal oksit bileşiğinin kristal yapısının incelenmesi, XPS; Cs-Sb tabanlı perovskit yapılı metal oksit bileşiğindeki metallerin oksidasyon basamaklarının tespiti ve metal oksit bileşiğinin yüzey kompozisyonunun belirlenmesi, SEM; Cs-Sb tabanlı perovskit yapılı metal oksit parçacıklarının parçacık boyut analizi ve morfolojilerinin belirlenmesi, TEM; Cs-Sb tabanlı perovskit yapılı metal oksit parçacıklarının parçacık boyut analizi ve morfolojilerinin belirlenmesi, SEM; Cs-Sb tabanlı perovskit yapılı metal oksit parçacıklarının parçacık boyut analizi ve morfolojilerinin belirlenmesi, SEM Elementel

Haritalama; SEM analizi sırasında seçili bölgelerde element dağılımının belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır.

4. BULGULAR

Perovskit yapılı $CsSbO_3$, CsCl ve $SbCl_3$ başlangıç tuzlarından hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Ardından elde edilen yeni $CsSbO_3$'ün yapısal ve morfolojik özellikleri aşağıda detayları verilen SEM, TEM, XPS ve XRD teknikleriyle ortaya konulmuştur. $CsSbO_3$ 700 parçacıklarının TEM ve yüksek çözünürlüklü TEM (HR-TEM) görüntüleri Şekil 4.1. (A) ve (B)'de verilmektedir. Görüntülerden de anlaşılacağı üzere $CsSbO_3$ 700'ün morfolojisi, ortalama boyutu 300 nm olan bir oktahedral şekil olarak ortaya çıkmaktadır. $CsSbO_3$ 700'ün HR-TEM görüntüsü, (114) düzlemlerine karşılık gelen, 0.305 nm'lik düzlemler arası d aralığına sahip bir kafes parametresini ortaya koymaktadır. Bu verinin ileride açıklandığı üzere XRD analiziyle iyi bir uyum içinde olduğu anlaşılmaktadır. Dolayısıyla $CsSbO_3$'ün yüksek sıcaklıktaki kalsinasyonu sonrasında parçacıkların morfolojisi ve kristal yapısındaki değişim 200 nm ölçekli SEM görüntüsündeki (Şekil 4.1 (C)) oktahedral parçacıklarda açıkça görülmektedir. Diğer taraftan $CsSbO_3$ 700'ün elementel haritalama analizi, ana elementlerin varlığını ve kompozisyonu doğrulamaktadır (Şekil 4.1 (D))

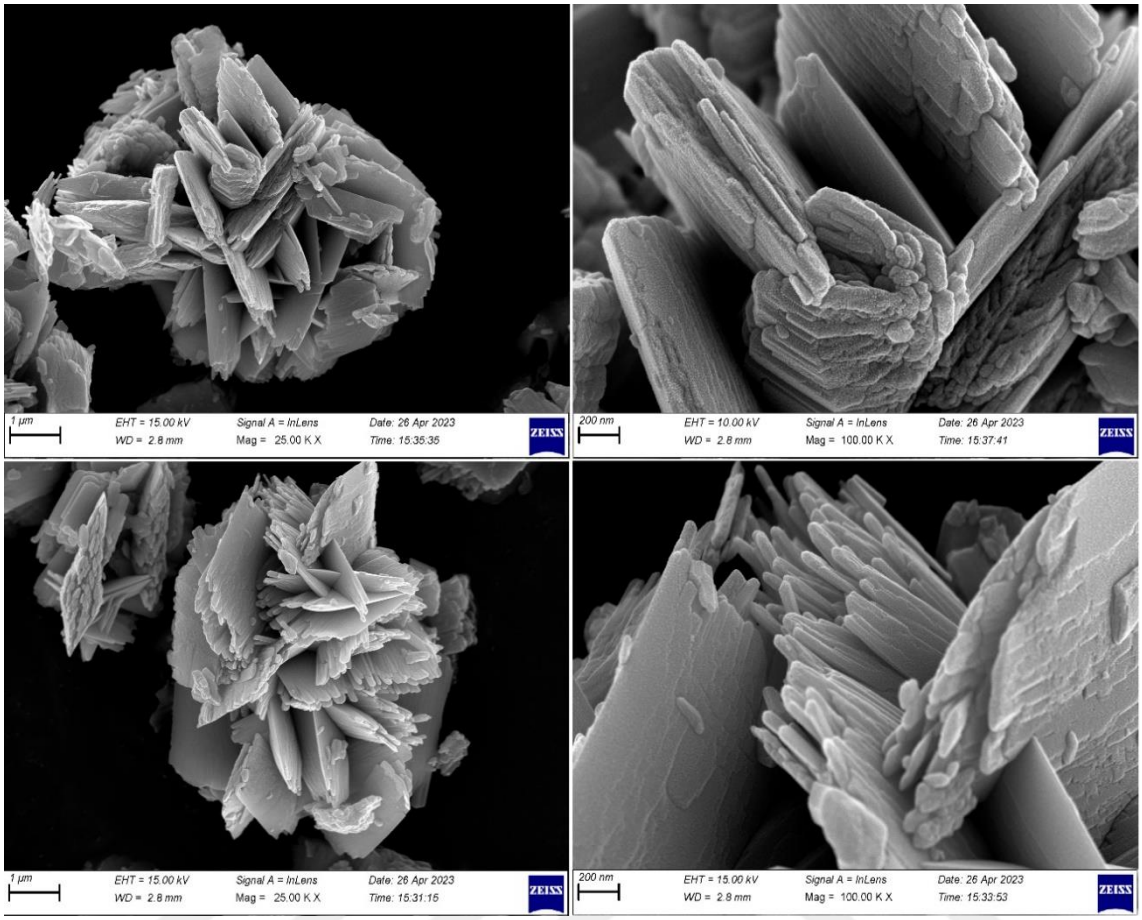


Şekil 4.1 $CsSbO_3$ 700 parçacıklarının TEM(A), HR-TEM (B), SEM (C) ve SEM-Elementel haritalama (D) görüntüleri

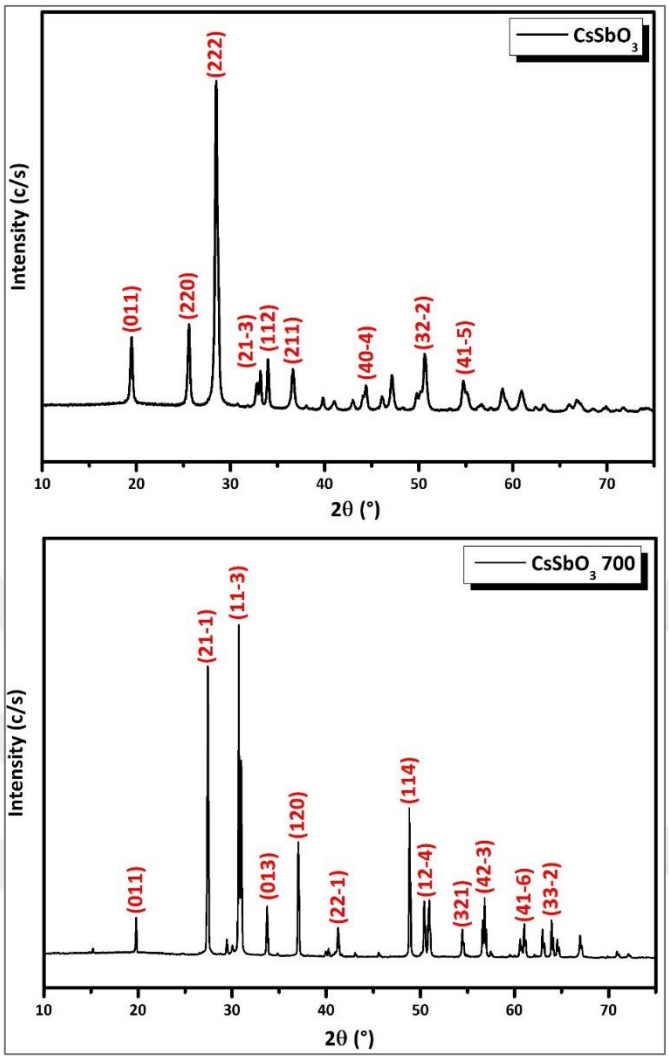
Kalsinasyon sonrası oktahedral yapıların gözlendiği $CsSbO_3$ parçacıklarının, kalsinasyon öncesindeki SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.2) hazırlanan çiçek benzeri bir morfoloji sergiledikleri görülmüştür. Bu durum kalsinasyon işleminin $CsSbO_3$ parçacıklarının morfolojileri üzerinde önemli etkilerinin olduğunu ortaya koymuş, kalsinasyon ile daha düzenli ve kristal yapılı geometrilerin ayırdedilebildiğini gözler önüne sermiştir.

Kalsinasyon öncesi ve sonrasında hazırlanmış olan $CsSbO_3$ parçacıklarının kristal yapılarını ortaya koymak için XRD analizleri de yapılmış ve Şekil 4.3'te karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. $CsSbO_3$ yapısının kristal yapısı, $Pm\bar{3}m$ uzay grubunda kristalize olan perovskit kübik yapısını sergilemektedir. Her Bragg pikin konumu, $CsSbO_3$'ün (JCPDS:43-1071) perovskit yapısıyla iyi bir şekilde eşleştirilmiştir (Dai vd., 2009).

Kaynakça detaylı olarak araştırıldığında şimdiye kadar $CsSbO_3$'ün sentezlenmediği ve kristal yapısının hala açıklığa kavuşturulamadığı anlaşılmaktadır. Daha önceki çalışmalarda bu yapı ile ilişkili kübik hücreli ve altıgen yapı olmak üzere iki farklı kristal tipi rapor edilmiştir. Josien ve Duquenoy (Josien ve Duquenoy, 1980) $CsSbO_3$'ün $KSbO_3$'ün izoyapısal olduğunu iddia ederken, Kasenov ve ark. (Kasenov vd., 1998) $CsSbO_3$'ün $NaSbO_3$'ün altıgen yapısına benzer olduğunu bulmuşlardır. Sonuçlarımız $CsSbO_3$ parçacıklarının kristal tipinin $NaSbO_3$ ve SbO_3 yapısına hemen hemen benzer olduğunu göstermektedir. Ancak kalsinasyon sonrasında $CsSbO_3$'ün kristal yapısının oktahedron Pbam uzay grubunda yer alan Sb_2O_5'e dönüştüğünü göstermektedir. Ortaya çıkan tüm pikler oktahedral Sb_2O_5 fazlarına indekslenebilmektedir.



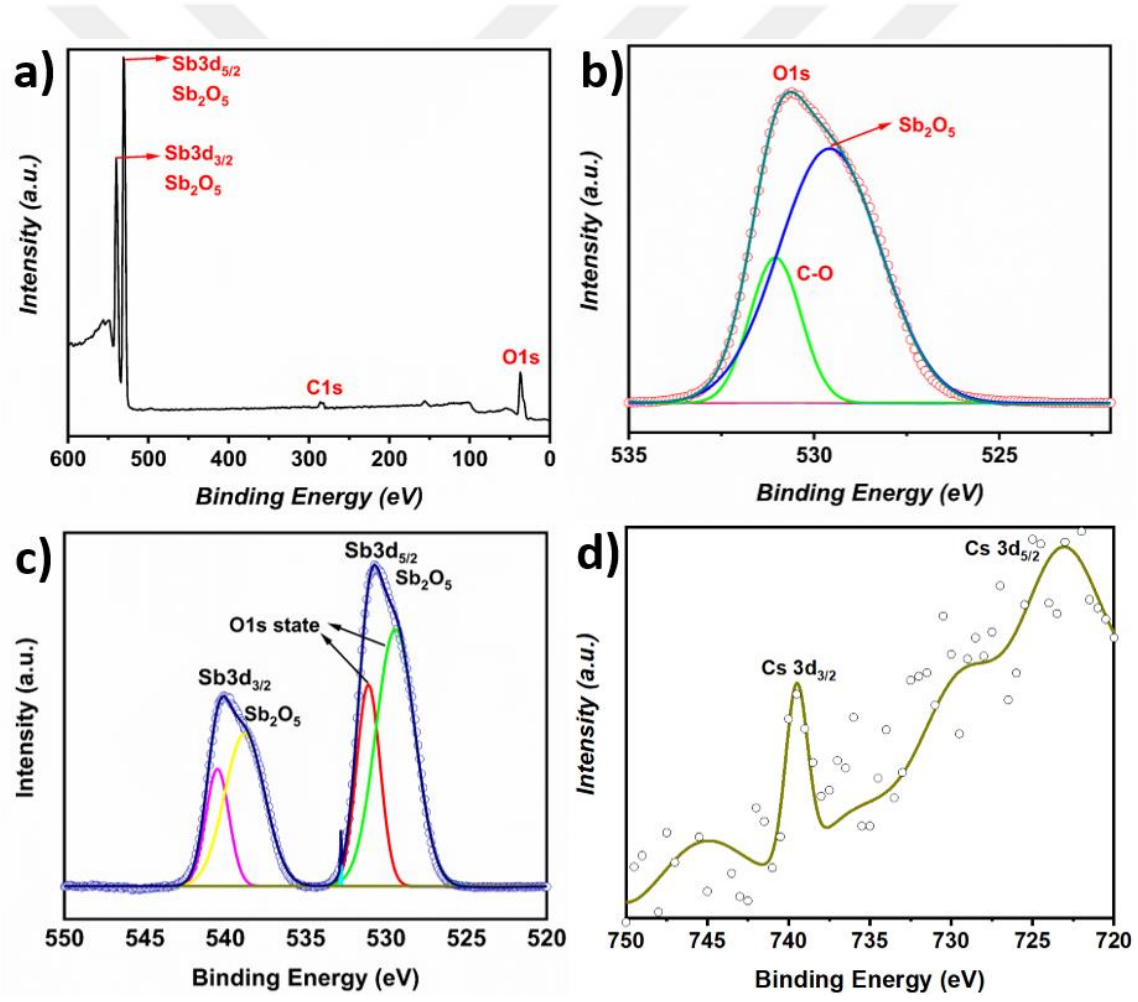
Şekil 4.2 $CsSbO_3$ parçacıklarının (kalsinasyon öncesi) farklı ölçeklerde alınmış SEM görüntüleri



Şekil 4.3 $CsSbO_3$ parçacıklarının kalsinasyon öncesi ($CsSbO_3$) ve sonrasına ($CsSbO_3$ 700) ilişkin XRD desenleri

Oktahedral morfolojiye sahip $CsSbO_3$ parçacıklarının son olarak yüzey kimyasını ve elektronik durumlarını belirlemek için XPS analizi yapılmıştır. Şekil 4.4 (a), $CsSbO_3$ parçacıklarının genel tarama modundaki XPS spektrumunu göstermektedir. Spektrumda Sb 3d, O 1s ve C 1s'e ilişkin fotopikler açıkça gözlemlenmektedir. Söz konusu spektrumda C 1s ile ilgili gözlemlenen piklerin hidrokarbon safsızlıklarından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Bununla birlikte Cs 3d pikleri, bileşenlerdeki düşük miktarlardan dolayı genel XPS taramasında net bir şekilde görülememiştir. O 1s'lerin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları Şekil 4.4 (b)'de sunulmuştur. Buradaki temel sorun Sb_xO_y bileşenlerinin 535 eV-520 eV aralığında O 1s ve Sb $3d_{5/2}$ piklerinin örtüşmesidir. Ek olarak Sb, Sb_xO_y bileşenlerini oluşturan O 1s'lere kolay bağlanma

afinitesine de sahiptir. Bu nedenle, Sb 3d'nin yüksek çözünürlüklü XPS fotopikleri, "yerleşik" yöntem olarak adlandırılan $3d_{5/2}$ ve $3d_{3/2}$'nin tepe alanı ve bağlanma enerjisi bölme kısıtlamalarına (9.3 eV) dayalı olarak yerleştirilmektedir (Bodenes vd., 2015). 530.5 eV olan geniş pik O 1s'lere atfedilirken, 529 eV ve 531 eV'de ortaya çıkan alt iki pik sırasıyla Sb-O metal oksit ve C-O bağlarıyla ilişkilendirilebilmektedir. Sb 3d'nin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu (Şekil 4.4 (c)), metalik Sb için 529 eV ($3d_{5/2}$) ve 538 eV'de ($3d_{3/2}$) gözlemlenen çift ana pikin yanı sıra $Sb2O_5$'I oluşturan O ile Sb'nin oksidatif durumlarının dört alt pikini sergilemektedir. Cs 3d'nin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumunda (Şekil 4.4 (d)), Cs 3d kayıp pikleri 725 eV ve 740 eV'ye yerleştirilmiştir ve çok zayıf bir yoğunluk göstermektedir.

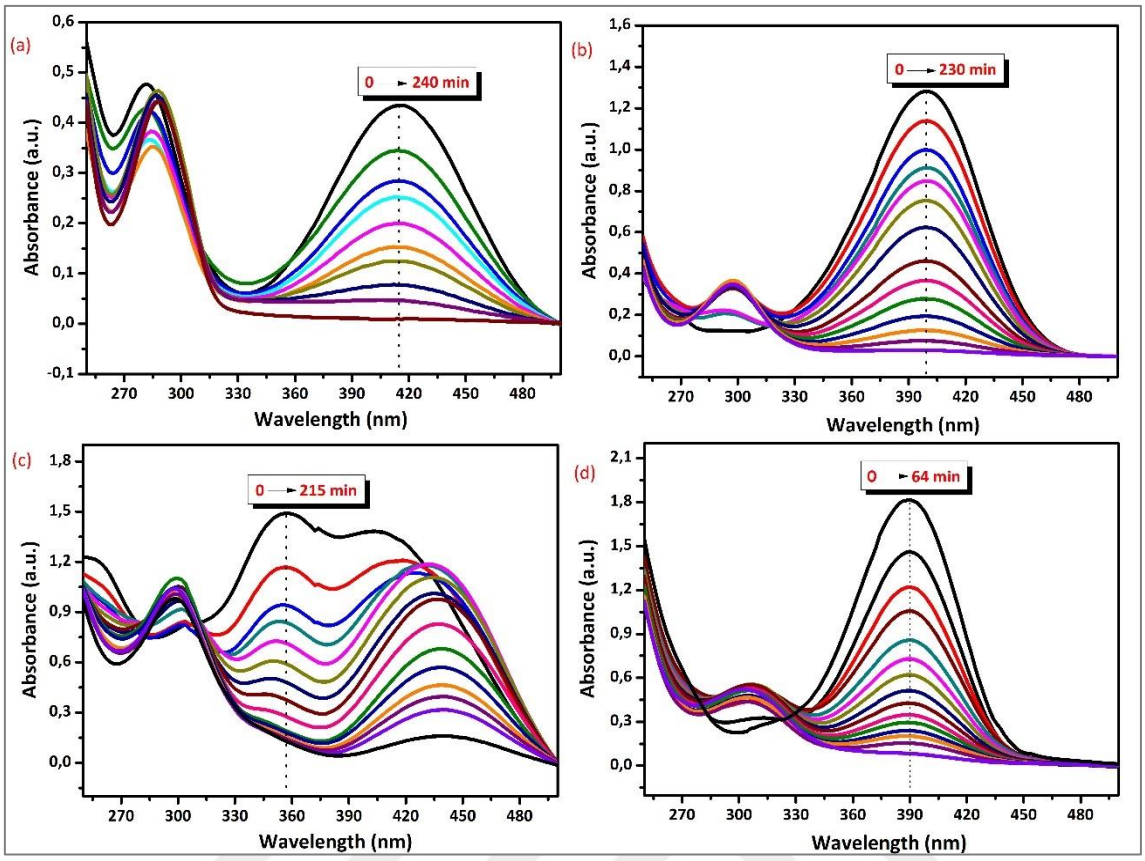


Şekil 4.4 $CsSbO_3$ parçacıklarının genel tarama (a), O 1s(b), Sb 3d (c) ve Cs 3d (d) çekirdek seviyesi modlarına ilişkin XPS spektrumları

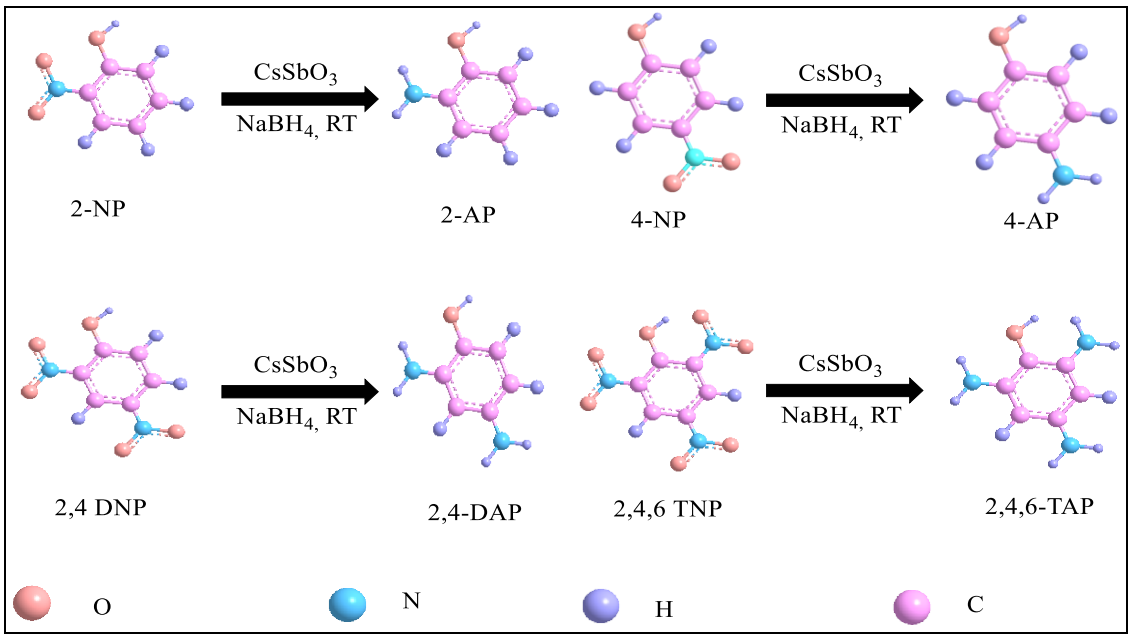
$CsSbO_3$ yapısı yukarıda detayları verilen karakterizasyon işlemlerinin ardından herhangi bir metal katkılamadan nitrofenollerin hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Nitrofenollerin aminofenollere katalitik hidrojenasyonu tepkimeleri oda koşullarında UV-vis 3600 spektrofotometre kullanılarak izlenmiştir. Bu amaçla perovskit yapılı $CsSbO_3$ malzemesinin katalitik etkinliğini belirleyebilmek için model bir test tepkimesi seçilmiştir. Katalitik uygulamalarda sık karşılaşılan nitrofenol türevleri substrat olarak seçilmiştir ve nitrofenol türevlerinin en güçlü ve karakteristik absorpsiyon bantları 414 nm (2-NP), 399 nm (4-NP), 360 nm (2,4-DNP), 391 nm (2,4,6-TNP)'de gözlenmektedir. Kinetik parametreler, her bir substratın bu güçlü ve karakteristik absorpsiyon piklerindeki değişimler takip edilerek elde edilmiştir. Nitrofenollerin karşılık gelen aminofenollere katalizörsüz ($CsSbO_3$ kullanılmadan) eşdeğer miktarlarda $NaBH_4$ varlığında dönüşümünün 2,4,6-TNP için 64 dakika, 2,4-DNP için 215 dakika, 4-NP için 230 dakika ve 2-NP için 240 dakika sürdüğü belirlenmiştir (Şekil 4.5). Bu sonuçlar, nitrofenolün $NaBH_4$'ün kendi kendine hidrolizi ile dönüşümünün çok yavaş olduğunu göstermektedir (1) (Soğukömeroğulları vd., 2019; Rüzgar vd., 2023).

$$NaBH_4 + 2H_2O \rightarrow NaBO_2 + 4H_2 \qquad (1)$$

Bununla birlikte, $CsSbO_3$ katalizörü çok düşük derişimde (3 mg) kullanıldığında nitrofenollerin ilgili aminofenollere katalitik hidrojenasyonunun 298 K'de çok hızlı bir şekilde gerçekleştiği gözlenmiştir (Şekil 4.6).

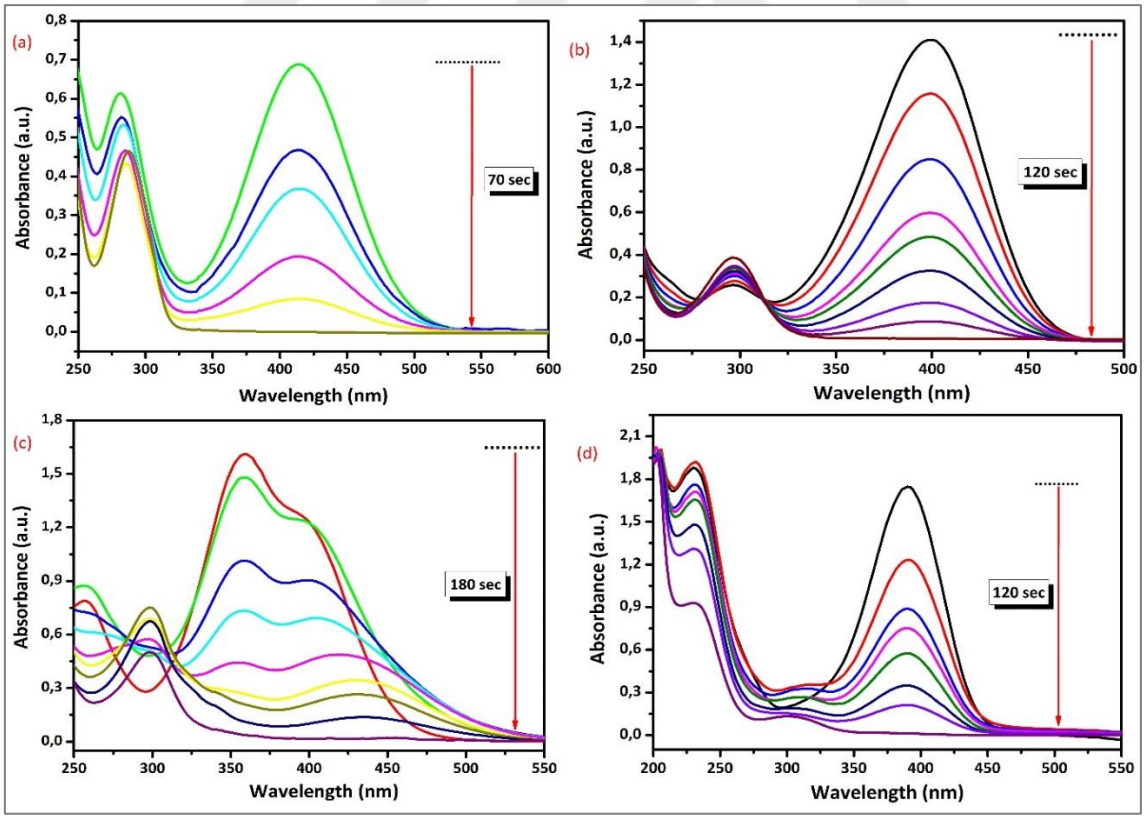


Şekil 4.5 Oda koullarında sulu ortamda $NaBH_4$ varlığında katalizör kullanılmadan hidrojenasyon tepkimelerine ait UV-Vis spektrumları (a) 2-NP (20 µmol), (b) 4-NP (20 µmol), (c) 2,4-DNP (20 µmol), (d) 2,4,6-TNP (20 µmol)



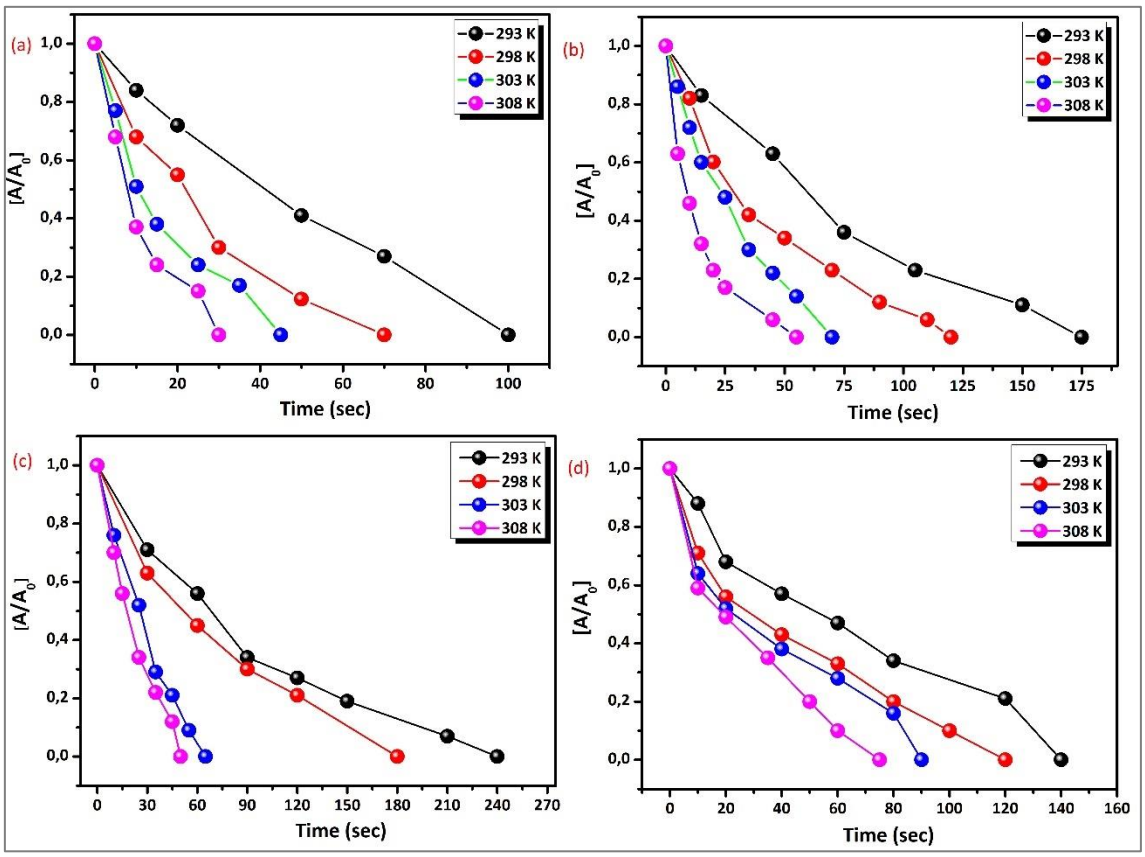
Şekil 4.6 Sulu $NaBH_4$ çözeltisinde $CsSbO_3$ varlığında 2-NP, 4-NP, 2,4-DNP ve 2,4,6-TNP'nin katalitik hidrojenaayon tepkimelerinin şematik gösterimi

Nitrofenol türevlerine ait karakteristik absorpsiyon bantları 414 nm (2-NP), 399 nm (4-NP), 360 nm (2,4-DNP), 391 nm (2,4,6-TNP) $NaBH_4$ varlığında katalitik hidrojenasyon sonucu 2-NP için 280 nm'ye, 4-NP için 298 nm'ye, 2,4-DNP için 438 nm'ye ve 2,4,6-TNP için 304 nm'ye kaymıştır (Şekil 4.3). Bu değişikliğin nedenleri genel olarak tepkime çözeltisinde fenolat anyonlarının oluşması ve $CsSbO_3$ katalizörü varlığında absorptif piklerin yoğunluğunun azalması şeklinde özetlenebilir (Karakaş vd., 2017). Şekil 4.7'den de anlaşılacağı üzere $CsSbO_3$ kullanıldığında $NaBH_4$ varlığında dönüşümün 2,4,6-TNP için 120 saniye, 2,4-DNP için 180 saniye, 4-NP için 120 saniye ve 2-NP için 70 saniye sürdüğü görülmüştür. $CsSbO_3$ kullanılmadan gerçekleştirilen test tepkimeleriyle kıyaslandığında katalitik etkinliğin her bir substrat için yaklaşık 70 ile 200 kat aralığında arttığı tespit edilmiştir. $CsSbO_3$ katalizörünün dikkate değer etkinlikleri, (*i*) Perovskit yapılı metal oksit bileşiğinin kararlı yapısına ve (*ii*) güçlü metal-metal ilişkisine ve metaller arasındaki sinerjik etkiye bağlanabilmektedir.

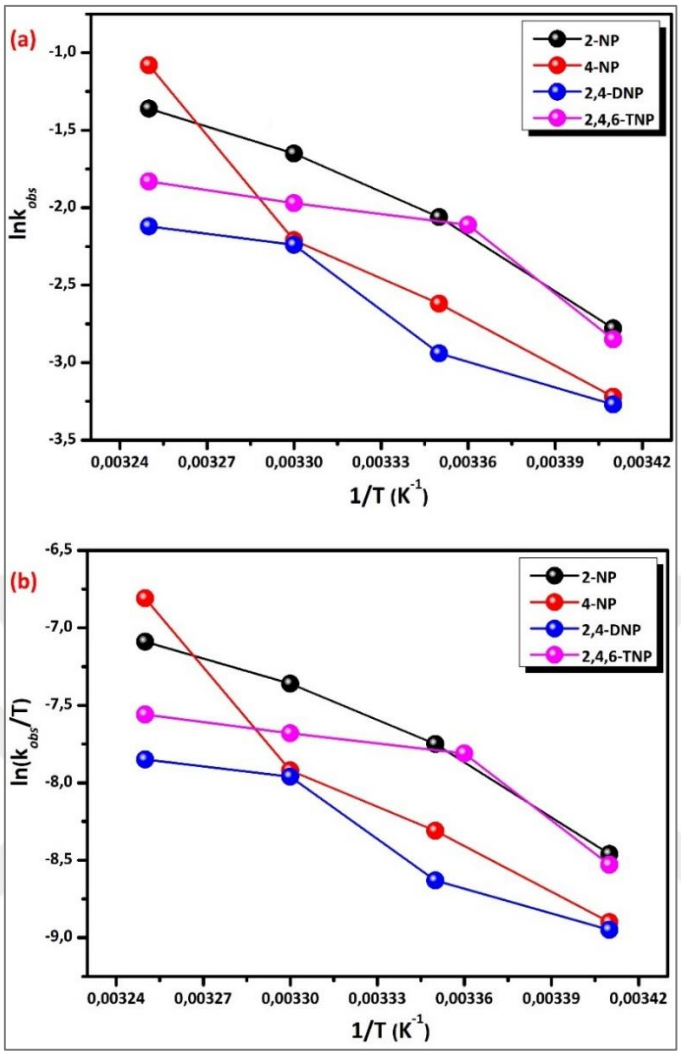


Şekil 4.7 Oda Koşullarında sulu ortamda $NaBH_4$ çözeltisinde $CsSbO_3$ ile katalizlenen indirgenme tepkimelerine ait UV-Vis Spektrumları (a) 2-NP (20 µmol), (b) 4-NP (20 µmol), (c) 2,4-DNP (20 µmol), (d) 2,4,6-TNP (20 µmol)

$CsSbO_3$ katalizörü varlığında 2-NP, 4-NP, 2,4-DNP ve 2,4,6-TNP'nin katalitik hidrojenasyon tepkimelerine sıcaklığın etkisini belirlemek ve tepkimeye ait aktivasyon parametrelerini hesaplamak amacıyla 293 K ile 308 K arasında dört farklı sıcaklıkta deneyler yapılmıştır (Şekil 4.8). Bu amaçla, her sıcaklıkta gözlemlenen hız sabiti (k_{obs}), her sıcaklık için doğrusal kısımdan hesaplanmış ve Arrhenius / Eyring-Polanyi grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 4.9). Oluşturulan grafiklerin eğimleri aktivasyon enerjisi (E_a), entalpisi (ΔH^* ve entropisini (ΔS^*) hesaplamak için Arrhenius ve Eyring-Polanyi denklemlerinde kullanılmıştır (Çizelge 4.1).



Şekil 4.8 $CsSbO_3$ (3 mg) için $NaBH_4$ (0.2 mmol) solüsyonunda farklı sıcaklıklarda zamana karşı nitrofenollerin kalan fraksiyonu grafiği (a) 2-NP (20 µmol), (b) 4-NP (20 µmol), (c) 2,4-DNP (20 µmol) and (d) 2,4,6-TNP (20 µmol)



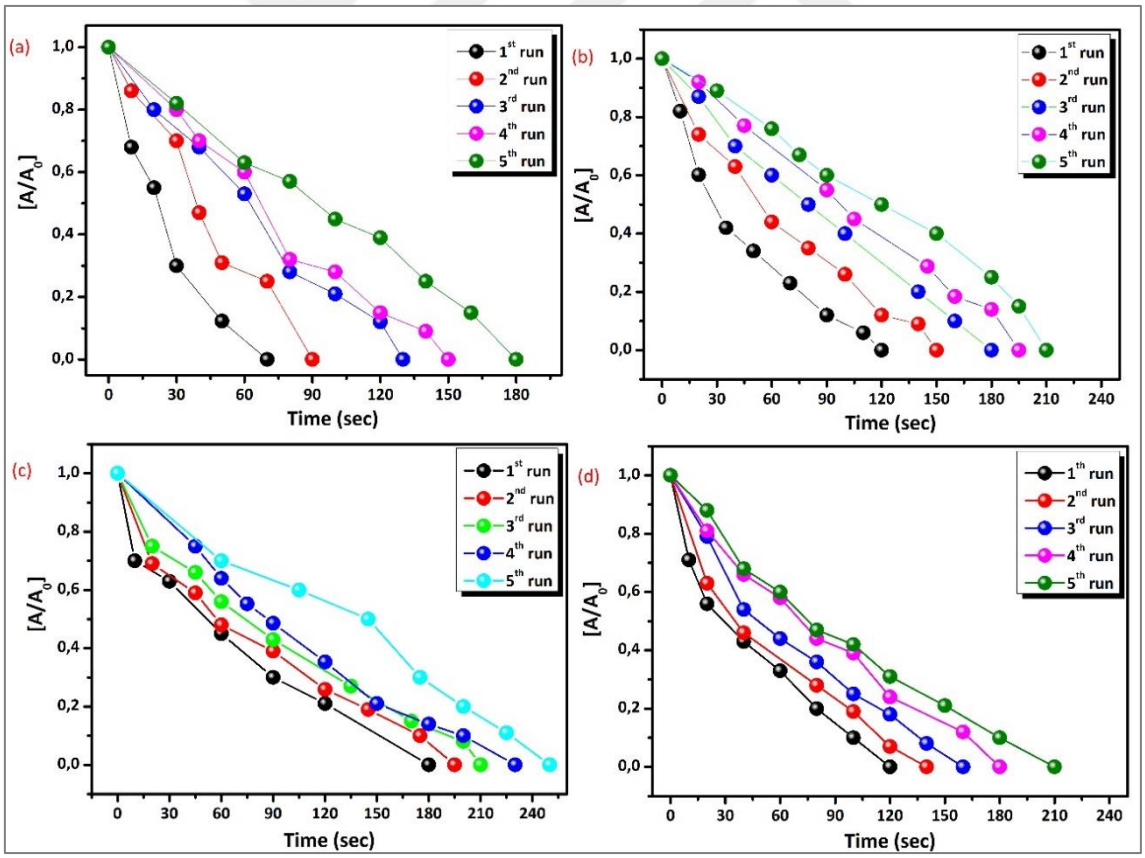
Şekil 4.9 $CsSbO_3$ (3 mg) için sulu $NaBH_4$ (0.2 mmol) çözeltisinde nitrofenollerin katalitik hidrojenasyonuna ait (a) Arrhenius ve (b) Evring-Polonyi grafikleri

Çizelge 4.1 Sulu $NaBH_4$ çözeltisinde $CsSbO_3$ varlığında 2-NP, 4-NP, 2,4-DNP ve 2,4,6-TNP'nin indirgenmesine ait aktivasyon parametreleri

Substrat	E_a **(kJ×mol^{-1})**	$\Delta H^{\#}$ **(kJ×mol^{-1})**	$\Delta S^{\#}$ **(J×mol^{-1}×K^{-1})**
2-NP	73.8	71.2	-31.3
4-NP	106.4	103.8	81.3
2,4-DNP	65.0	62.2	-60.0
2,4,6-TNP	48.9	46.1	-108.6

$CsSbO_3$ katalizörünün katalitik kararlılığını tespit etmek amacıyla tekrar kullanılabilirlik deneyleri yapılmıştır. Bu deneyler ayırma-saflaştırma ve yeniden kullanım adımları şeklinde tekrarlanmıştır. Tekrar kullanılabilirlik testleri, $CsSbO_3$

katalizörünün hedef nitrofenol türevlerinin hidrojenasyonunda başlangıç etkinliğini %65 ile %91 aralığında koruduğunu ortaya koymuştur. Katalitik bir malzeme için en önemli kriterlerden biri olarak kabul edilen yeniden kullanılabilirlik performansı, her substrat için katalitik hidrojenasyon tepkimesi tamamlandıktan sonra, $CsSbO_3$ katalizörü, süzülerek ayrılmış, etanol-su karışımı ile birkaç kez yıkanmış ve 353 K'e ayarlanmış vakum etüvde kurutulmuştur. İyice kurutulmuş katalizör tartılıp miktarı kaydedildikten sonra, tepkime kabına eşit miktarda substrat ilave edilmiş ve katalitik tepkime yeniden başlatılmıştır. Her bir substrat için beş katalitik çevrim sonunda elde edilen sonuçlar Şekil 4.10'da verilmiştir. $CsSbO_3$ ile $NaBH_4$ varlığında katalizlenen nitrofenol türevlerinin hidrojenasyonu beşinci katalitik çevrim sonunda başlangıç etkinliğinin 2-NP, 4-NP, 2,4-DNP ve 2,4,6-TNP için sırasıyla %87.8, %68.5, %90.2 ve %92.8 seviyesinde olduğunu ortaya koymuştur. Bu sonuç $CsSbO_3$ katalizörünün nitrofenol hidrojenasyonu için ideal ve oldukça kararlı bir katalizör olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.10 (a) 2-NP, (b) 4-NP, (c) 2,4-DNP ve (d) 2,4,6-TNP'nin katalitik hidrojenasyonunda $CsSbO_3$'ün yeniden kullanılabilirlik performansı için nitrofenollerin kalan fraksiyonuna karşı zaman grafiği

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Özellikle içinde bulunduğumuz asırda küresel ölçekte artan nüfus ve kentleşme, başta sanayi ve tarım olmak üzere hemen her alanda üretim ve tüketim faaliyetlerinin artmasına ve bunun sonucu olarak daha fazla atığın oluşmasıyla sonuçlanmıştır. Birbirini tetikleyen bu süreçlerin etkisiyle açığa çıkan organik ve inorganik kirleticiler gerek deniz, göl, akarsu gibi yüzey sularında gerekse yer altı sularında ciddi ve kalıcı hasarlara neden olabilmektedir. Çok düşük derişimlerde bile son derece etkili olan nitrofenol türevleri en tehlikeli ve zararlı kimyasallar arasında yer almaktadır. Nitrofenoller yüksek toksisiteleri ve kanserojen özellik taşımaları nedeniyle öncelikle saflaştırılması gereken bileşikler grubunda kabul edilmektedir. Genel olarak su kaynaklarından doğrudan veya dolaylı olarak etkilenen tüm ekosistemler ve bu ekosistemlerde yaşayan canlılar üzerinde ciddi olumsuz etkileri olan bu bileşiklerin saflaştırılmasına yönelik birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda kullanılan yöntemler; demir-asit uygulaması, membran filtrasyonu, mikrobiyal bozunma, fotokatalitik bozunma, elektro-fenton yöntemi, elektrokoagülasyon, adsorpsiyon, kısmi oksidasyon ve elektrokimyasal işlemler olarak sıralanabilir. Ancak bu yöntemlerin çoğu, uzun süreleri, düşük verimleri, yüksek maliyetleri ve uygulama güçlükleri nedeniyle ihtiyaçları yeterince karşılayamamaktadır. Bu nedenle etkinliği yüksek, çevreye duyarlı ve uygulanabilir yeni yöntem ve tekniklerin geliştirilmesi önemli bir araştırma alanıdır. Yapılan araştırmalar katalitik hidrojenasyon (kimyasal indirgeme) yönteminin oldukça etkili bir arıtma yöntemi olduğunu göstermiştir. Bu yöntemi tercih edilir kılan başlıca özellikler maliyet, verimlilik, zaman, uygulanabilirlik ve yüksek dönüşüm verimliliği olarak sıralanabilir. Bu yöntemin bir diğer avantajı da hidrojenasyon sonucu elde edilen aminofenollerin nitrofenollere göre çok daha düşük toksisiteye sahip olmasıdır.

Perovskit kristalleri, perovskit yapısı olarak bilinen kendine özgü bir kristal yapı sergileyen bir malzeme sınıfıdır. Adlarını aynı kristal yapıya sahip olan perovskit mineralinden almaktadırlar. Oksit mineraller kategorisinde yer alan ve kristal yapısı ABX_3 olan bir mineral olarak da değerlendirilen perovskitlerin en yaygın örneği $CaTiO_3$'tür. 1839 yılında Gustav Rose tarafından Rusya'nın Ural Dağlarında keşfedilmiş olan perovskitler adını Rus mineralog Lev Perovski'den almıştır. Perovskit

kristal yapısı, ara bölgeleri işgal eden katyonlarla birlikte anyonların (genellikle oksit iyonları) kübik sıkı paket düzenlemesi olarak tanımlanabilir. Araştırmacılar tarafından geliştirilmeye oldukça açık bir mineral olarak kabul edilen perovskit bazlı malzemeler, son zamanlarda enerji bazlı uygulamalar (depolama, üretim, dönüştürme), süper iletkenler, kataliz ve optoelektronik özellikler gibi çeşitli alanlarda büyük ilgi görmektedir.

Bu yüksek lisans tezinde, yukarıda üstün özellklerinden dolayı çok çeşitli uygulamlarda kullanım fırsatı sunan perovskit malzeme sınıfında Cs-Sb tabanlı yeni bir metal oksit bileşiği ($CsSbO_3$) sentezlenmiş ve yapısal/morfolojik tekniklerle karakterize edilmiştir. Ardından sulu ortamda, $NaBH_4$ varlığında endüstriyel atık su kirliliğinin ana sebeplerinden sayılan 2-NP, 4-NP, 2,4-DNP ve 2,4,6-TNP gibi sık karşılaşılan aromatik nitrofenol bileşiklerinin aminofenollere katalitik hidrojenasyonundaki performansları araştırılmıştır. Tez çalışması sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

(I) Perovskit yapılı $CsSbO_3$, CsCl ve $SbCl_3$ başlangıç tuzlarından etanol:su karışımı ortamında hidrotermal yöntemle ilk kez sentezlenmiş ve kaynakçaya kazandırılmıştır.

(II) $CsSbO_3$ malzemesi, XRD, XPS, TEM, SEM ve SEM-Elementel Haritalama teknikleriyle karakterize edildi. Elde edilen sonuçlar, Elde edilen sonuçlar $CsSbO_3$ malzemesinin yüksek kristalliğe sahip ve oktahedral morfolojide olduğunu ortaya koymuştur. Aynı zamanda elementel dağılım ve kompozisyonun öngörülen yapıyla oldukça uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

(III) $CsSbO_3$ malzemesinin hem katalitik etkinliği hem de dayanıklılığı, 2-NP, 4-NP, 2,4-DNP ve 2,4,6-TNP'nin sulu $NaBH_4$ çözeltisindeki hidrojenasyon tepkimelerinde ayrı ayrı araştırılmıştır. $CsSbO_3$'ün nitrofenollerin karşılık gelen aminofenollere hidrojenasyonunda oldukça aktif bir katalitik malzeme olduğu tespit edildi. Çok düşük katalizör derişimi ile elde edilen yüksek katalitik performansların kaynakçada mevcut birçok çalışmaya kıyasla kayda değer olduğu görülmüştür.

(IV) $CsSbO_3$ malzemesinin, katalitik hidrojenasyon çalışmaları esnasında üstün kararlılık ve dayanıklılık sergilediği görülmüştür. Her bir substrat için ayrı ayrı gerçekleştirilen tekrar kullanılabilirlik çalışmalarında

beşinci katalitik çevrim sonunda $CsSbO_3$'ün başlangıç etkinliğini çok büyük bir oranda koruduğu tespit edilmiştir.

(V) Kaynakçada perovskit bazlı yapıların uygulama alanlarının çok geniş olması, bu araştırma çalışmasında yeni fikirlerin ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Özellikle güneş pili uygulamalarının yaygın olması hem yüksek lisans tez çalışması sonucunda ilk kez üretilen perovskit yapılı metal oksit bileşiğinin ilerleyen zamanlarda güneş pili performasının belirlenmesine hem de farklı perovskit bazlı malzemelerin üretilmesine yönelik yeni çalışmalara ön ayak olmuştur.

KAYNAKLAR

Abakumov, A. M., Tsirlin, A. A., Antipove, V. (2013). 2.01- Transition-metal perovskites. *Materials (Basel)*, 2, 1–40.

Ahmed, D. E. (2007). Environmental pollution and its impact on human and animal health: a review. *The Sudan Journal of Veterinary Research*, 22, 37-46.

Ahmed, J., Thakur, A., Goyal, A. (2022). Chapter 1 industrial wastewater and its toxic effects. *Royal Society of Chemistry*, 1–14.

Ansari, M. I. H., Qurashi, A., Nazeeruddin, M. K. (2018). Frontiers, opportunities, and challenges in perovskite solar cells: A critical review. Journal of Photochemistry and Photobiology C: *Photochemistry Reviews*, 35, 1-24.

Assirey, E. A. R. (2019). Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 27(6), 817–829.

Barnes, K., Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Zaugg, S. D., Meyer, M. T., Barber, L. B. (2008). A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the united states- I. Groundwater. *Science of The Total Environment*, 402, 192-200.

Baruah, B., Gabriel, G. J., Akbashev, M. J., Booher, M. E. (2013). Catalytic reduction of 4-nitrophenol using silver nanoparticles with adjustable activity. *Langmuir*, 4225–4234.

Bodenes, L., Darwiche, A., Monconduit, L., Martinez, H. (2015). The solid electrolyte interphase a key parameter of the high performance of SB in sodium-ion batteries: Comparative X-ray photoelectron spectroscopy study of Sb/Na-ion and Sb/Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 273, 14-24.

Borsos, E., Makra, L., Béczi, R., Vitányib., Szentpéteri, M. (2003). Anthropogenic air pollution in the ancient times. *Acta Climatologica E.T. Chorologica*, 36-37.

Chen, R., Wang, Q., Du, Y., Xing, W., Xu, N. (2009). Effect of initial solution apparent ph on nano-sized nickel catalysts in p-nitrophenol hydrogenation. *Chemical Engineering Journal*, 145(3), 371-376.

Cheng, D., Ngo, H. H., Guo, W., Chang, S. W., Nguyen, D. C., Liu, Y., Wei, Q., Wei, D. (2020). A critical review on antibiotics and hormones in swine wastewater: Water pollution problems and control approaches. *Journal of Hazardous Materials*, 387, 121682.

Chiou, J. R., Lai, B. H., Hsu, K.C., Chen, D. H. (2013). One-pot green synthesis of silver/ıron oxide composite nanoparticles for 4-nitrophenol reduction. *Journal of Hazardous Materials*, 394-400.

Chowdhary, P., Bharagava, R. N., Mishra, S., Khan, N. (2020). Role of industries in water scarcity and its adverse effects on environment and human health, 235–256.

Clark, L., Lightfoot, P., (2016). 13 - Magnetic properties of transition metal fluoride perovskites… in: A. Tressaud, K. Poeppelmeier (Eds.), ***Photonic and electronic properties of fluoride materials,*** Boston, 261–284.

Dai, R., Chen, J., Lin, J., Xia, S., Chen, S., Deng, Y. (2009). Reduction of nitro phenols using nitroreductase from e. Coli in the presence of nadh. *Journal of Hazardous Materials*, 170(1), 141–143.

Davis, D. L., Bell, M. L., Fletcher, T. (2002). A look back at the london smog of 1952 and the half century since. *Environmental Health Perspective*, 110, 734–735.

Dong, Z., Le, X., Dong, C., Zhang, W., Li, X., Ma, J. (2015). Ni@Pd core–shell nanoparticles modified fibrous silica nanospheres as highly efficient and recoverable catalyst for reduction of 4-nitrophenol and hydrodechlorination of 4-chlorophenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 162, 372-380.

Duan, D., Ge, C., Rahaman, M. Z., Lin, C. H., Shi, Y., Lin, H., Hu, H., Wu, T. (2023). Recent progress with one-dimensional metal halide perovskites: from rational synthesis to optoelectronic applications. *Npg Asia Materials*, 15.

Duan, X., Liu, J., Hao, J., Wu, L., He, B., Qiu, Y., Zhang, J., He, Z., Xi, J., Wang, S. (2018). Magnetically recyclable nanocatalyst with synergetic catalytic effect and its application for 4-nitrophenol reduction and suzuki coupling reactions. *Carbon*, 130, 806–813.

Duan, X., Xiao, M., Liang, S., Zhang, Z., Zeng, Y., Xi, J., Wang, S. (2017). Ultrafine palladium nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon microtubes as a high-performance organocatalyst. *Carbon*, 119, 326–331.

Ehhalt, D., Prather, M. (2001). Atmospheric chemistry and greenhouse gases. Climate change 2001, the scientific basis, contribution of working group ı to the third assessment report of the ıntergovernmental panel on climate change. Cambridge, *Cambridge University Press*, 239-287.

El-Bahy, Z. M. (2013). Preparation and characterization of pt-promoted niy and coy catalysts employed for 4-nitrophenol reduction. *Applied Catalysis A: General 468*, 175–183.

Facchinelli, A., Sacchi, E., Mallen, L. (2001). Multivariate statistical and gis-based approach to ıdentify heavy metal sources in soils. *Environmental Pollution*, 313-324.

Fernandes, R., Patel, N., Miotello, A., Filippi, M. (2009). Studies on catalytic behavior of Co–Ni–B in hydrogen production by hydrolysis of $NaBH_4$. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 298(1-2), 1–6.

Fu, J., Zhang, L., Wang, S.-L., Yuan, W. L., Zhang, G. H., Zhu, Q. H, Chen, H., He, L., Tao, G. H. (2022). Ultralow-cost portable device for cesium detection via perovskite fluorescence. *Journal of Hazardous Materials*, 425, 127981.

Fu, Y., Xu, P., Huang, D., Zeng, G., Lai, C., Qin, L., Li, B., He, J., Yi, H., Cheng, M., Zhang, C. (2019). Au nanoparticles decorated on activated coke via a facile preparation for efficient catalytic reduction of nitrophenols and azo dyes. *Applied Surface Science*, 473, 578–588.

Gan, Z., Zhang, T., Hu, Y., Zhen, S., Hu, X. (2023). Rapid on-site pedv detection using homogeneous fluorescence resonance energy transfer-based elisa. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 378, 133168.

Getachew, G., Wibrianto, A., Rasal, A. S., Batu Dirersa, W., Chang, J. Y. (2023). Metal halide perovskite nanocrystals for biomedical engineering: recent advances, challenges, and future perspectives. *Coord. Chem. Rev.*, 482, 215073.

Huang, Y., Feng, Y., Li, F., Lin, F., Wang, Y., Chen, X. İ., Xie, R. (2021). Sensing studies and applications based on metal halide perovskite materials: Current advances and future perspectives. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 134, 116127.

Huq, T., Khan, A., Brown, D., Dhayagude, N., He, Z., Ni, Y. (2022). Sources, production and commercial applications of fungal chitosan. *A Review, Journal of Bioresources and Bioproduct*, 7, 85–98.

İbadullayeva, J., Jumaniyazova, K., Azimzadeh, S., Canıgür, S., Esen, F. (2019). Çevre kirliliğinin insan sağlığı üzerindeki etkileri. *Türk Tıp Öğrencileri Araştırma Dergisi*, 1(3), 52-58.

Ji, T., Li, L., Wang, M., Yang, Z., Lu, X. (2014). Carbon-protected au nanoparticles supported on mesoporous TiO_2 for catalytic reduction of p-nitrophenol. *Royal Society of Chemistry Advances*, 29591–2959.

Josien, F. A. & Duquenoy, G. (1980). Synthesis in solid-state-M-Sb-O (M= K, Rb or Cs) compounds. *Revue De Chimie Minerale*, 17(1), 40-45.

Karakas, K., Çelebioglu, A., Çelebi, M., Uyar, T., Zahmakiran, M. (2017). Nickel nanoparticles decorated on electrospun polycaprolactone/chitosan nanofibers as flexible, highly active and reusable nanocatalyst in the reduction of nitrophenols under mild conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 203, 549-562.

Kasenov, B. K., Mustafin, E. S., Edil'baeva, S. T., Zhumadilov, E. K., Bekturganov, Z. S., Bukharitsyn, V. O. (1998). Synthesis and properties of inorganic compounds. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 43(9-12), 1308.

Keleş, R., Hamamcı, C., Çoban, A. (2009). ***Çevre politikası.*** İmge Kitabevi Ankara.

Khatri, N., Tyagi, S. (2015). Influences of natural and anthropogenic factors on surface and groundwater quality in rural and urban areas. *Frontiers in Life Science*, 8, 23–39.

Kilner, J. A. (1991). Perovskites. Pergamon, Oxford, Pp. 349–351. https://Doi.Org/ 10.1016/B978-0-08-034720-2.50096-4.

Kojoma, Y., Suzuki, K., Fukumoto, K., Sasaki, M., Yamamoto, T., Kawai, Y. (2002). Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(10), 1029-1034.

Kumar, P, Kim, K.-H., Lee, J., Shang, J., Khazi, M.I., Kumar, N., Lisak, G. (2020). Metalorganic framework for sorptive/catalytic removal and sensing applications against nitroaromatic compounds. *Journal of Industrial Engineering Chem*istry, 84, 87–95.

Kumar, N. S., Naidu, K. C. B. (2021). A review on perovskite solar cells (PSCs), materials and applications. *Journal of Materiomics*, 7(5), 940-956.

Kumarraja, M., Pitchumani, K. (2004) Simple and efficient reduction of nitroarenes by hydrazine in faujasite zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 265(2), 135-139.

Kümmerer, K. (2009). The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use-present knowledge and future challenges. *Journal of Environmental Management*, 90, 2354-66.

Levina, O., Pasechnik, E., Baranova, A. (2014). Changes in chemical composition of natural waters in response to technogenic load (The case of tomsk city, Russia). *Procedia Chemistry*, 10, 137–144.

Li, Z., Ma, Z., Van Der Kuijp, T.J., Yuan, Z., Huang, L. (2014). A review of soil heavy metal pollution frommines in China: Pollution and health risk assessment. *Science of The Total Environment*, 468(469), 843–853.

Liu, J., Hao, J., Hu, C., He, B., Xi, J., Xiao, J., Wang, S., Bai, Z. (2018). Palladium nanoparticles anchored on amine-functionalized silica nanotubes as a highly effective catalyst. *Journal of Physical Chemistry*, 122, 2696–2703.

Lou, Y., Zhang, S., Gu, Z., Wang, N. A., Wang, S, Zhang, Y., Song, Y. (2023). Perovskite single crystals: Dimensional control, optoelectronic properties, and applications. *Materrials Today*, 62, 225–250.

Malik, A., Nath, A. (2020). Synthesis of Ag/Zıf-7 by immobilization of ag nanoparticles onto zıf-7 microcrystals: A heterogeneous catalyst for the reduction of nitroaromatic compounds and organic dyes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(6), 104547.

Manan, S., Ullah, M. W., Ul-Islam, M., Atta, O. M., Yang, G. (2021). Synthesis and applications of fungal mycelium-based advanced functional materials. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 6(1), 1-10.

Marais, E., Nyokong, T. (2008). Adsorption of 4-Nitrophenol on to Amberlite® Ira-900 modified with metallophthalocyanines. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), 293–301.

Mcneill, J. R. (2000). Something new under the sun. An environmental history of the 20th century World. *Geographical Review*., 90(1), 147-149.

Megaw, H. (1945). Crystal structure of barium titanate. *Nature*, 155, 484–485, https://doi.org/10.1038/155484b0.

Megharaj, M., Pearson, H. W., Venkateswarlu, K. (1991). Toxicity of phenol and three nitrophenols towards growth and metabolic activities of nostoc linckia, isolated from soil. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 578–584.

Mishra, R. K., Mohammad, N., Roychoudhury, N. (2016). Soil pollution: Causes, effects and control. *Van Sangyan*, 3(1), 2-15.

Mohammadi, P., Heravi, M., Daraie, M. (2021). Ag nanoparticles ımmobilized on new magnetic alginate halloysite as a recoverable catalyst for reduction of nitroaromatics in aqueous media, *Scientific Reports.*, 11, 17124.

Monama, G. R., Ramohlola, K. E., Iwuoha, E. I. & Modibane, K. D. (2022). Progress on perovskite materials for energy application. *Results in Chemistry*, 4, 100321.

Nada, F. A., Ahmed, G., Ekram, H. E. A. (2016). Perovskite nanomaterials – synthesis, characterization and applications. *Intechopen*, 4.

Nasri, A., Jaleh, B., Nezafat, Z., Nasrollahzadeh, M., Azizian, S., Jang, H. W., Shokouhimehr, M. (2021). Fabrication of G-C_3n_4/Au nanocomposite using laser ablation and its application as an effective catalyst in the reduction of organic pollutants in water. *Ceramics International*, 47(3), 3565–3572.

Nasrollahzadeh, M., Nezafat, Z., Ghafori Gorab, M., Sajjadi, M. (2020). Recent progresses in graphene-based (Photo) catalysts for reduction of nitro compounds. *Molecular Cataysis.*, 484, 110758.

Özkara, A., Akyıl, D., Bkonuk, M. (2016). Pesticides, environmental pollution and health (Chapter 1), M. L. Larramendy and S. Soloneski (Eds), ***Environmental health risk- hazardous factors to living Species.*** 3-29.

Pal, A., Gin, K. Y., Lin, A.Y., Reinhard, M. (2010). Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Science of the Total Environment*, 408, 6062-6069.

Pandey, S., Mishra, S. B. (2014). Catalytic reduction of p-nitrophenol by using platinum nanoparticles stabilised by guar gum. *Carbohydrate Polymers*, 113(26), 525–531.

Pankaj, P. K., Anil, V. R. (2022). Perovskite structured materials: Synthesis, structure, physical properties and applications. *Intechopen, Ch. 1. Platinum Nanoparticles Using Wood Nanomaterials: Eco-Friendly Synthesis*.

Polat, K., Aksu, M. L., Pekel, A. T. (2002). Electroreduction of nitrobenzene to P-aminophenol using voltammetric and semipilot scale preparative electrolysis techniques. *Journal of Applied Electrochemistry*, 217-23.

Popescu, F, Ionel, I. (2010). Anthropogenic air pollution sources. Air quality, A. Kumar, (Ed.). *Journal of Molecular Liquids*, 131-132,

Pradhan, N., Pal, A., Pal, T. (2002). Silver nanoparticle catalyzed reduction of aromatic nitro compounds. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 196(2-3), 247–257.

Qin, L., Huang, D., Xu, P., Zeng, G., Lai, C., Fu, Y., Yi, H., Li, B., Zhang, C., Cheng, M., Zhou, C., Wen, X. (2019). In-situ deposition of gold nanoparticles on to polydopamine-decorated G-C_3N_4 for highly efficient reduction of nitroaromatics in environmental water purification. *Journal of Colloid and Interface Science*, 534, 357–369.

Qin, W., Yuan, Z., Gao, H., Zhang, R., Meng, F. (2021). Perovskite-structured $LaCOO_3$ modified zno gas sensor and investigation on its gas sensing mechanism by first principle. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 341, 130015.

Raghav, M., Eden, S., Mitchell, K., Witte, B. (2013). Water resources research center. College of Agriculture and Life Sciences, University of Arizona, *Dergipark*, 11(2).

Rhind, S. M. (2009). Anthropogenic pollutants: A threat to ecosystem sustainability. *Philosophical Transactions of The Royal Society B.*, 364, 3391–3401.

Rodriguez, I., Llompart, M. P., Cela, R. (2000). Solid-phase extraction of phenols. *Journal of Chromatography A*, 885(1-2), 291–304.

Royal, S. (2008). Ground-level ozone in the 21st century: Future trends, impacts and policy implications. *Science Policy Report.*

Rüzgar, A., Karataş, Y., Gülcan, M. (2023). Synthesis and characterization of Pd^0 nanoparticles supported over hydroxyapatite nanospheres for potential application as a promising catalyst or nitrophenol reduction. *Heliyon*, 9(11), E21517.

Sahiner, N., Yildiz, S., Al-Lohedan, H. (2015). The resourcefulness of P(4-Vp) cryogels as template for in situ nanoparticle preparation of various metals and their use in H_2 production, nitro compound reduction and dye degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166(167), 145–154.

Sahoo, S. K., Manoharan, B., Sivakumar, N. (2018). Chapter 1-Introduction: Why perovskite and perovskite solar cells academic press. *Perovskite Photovoltaics, Basic to Advanced Concepts and Implementation*, 1–24.

Shaoqing, Y., Jun, H., Jianlong, W. (2010). Radiation-induced catalytic degradation of p-nitrophenol (PNP) in the presence of TiO_2 nanoparticles. *Radiation Physics and Chemistry*, 79(10), 1039-46.

Shen, Y., Sun, Y., Zhou, L., Li, Y., Yeung, E. S. (2014). Synthesis of ultrathin Ptpdbi nanowire and its enhanced catalytic activity towards p-nitrophenol reduction. *Journal of Materials Chemistry A*, (9), 2977–2984.

Sitch, S., Cox, P. M., Collins, W. J., Huntingford C. (2007). Indirect radiative forcing of climate change through ozone effects on the land-carbon sink. *Nature*, 448, 791-794. *DOI:10.1038/nature06059.*

Sogukömeroğulları, H. G., Karataş, Y., Celebi, M., Gülcan, M., Sönmez, M., Zahmakiran, M. (2019). Palladium nanoparticles decorated on amine functionalized graphene nanosheets as excellent nanocatalyst for the

hydrogenation of nitrophenols to aminophenol counterparts. *Journal of Hazardous Materials,* 369, 96–107.

Solgi, E., Esmaili-Sari, A., Riyahi-Bakhtiari, A., Hadipour, M. (2012). Soil contamination of metals in the three ındustrial estates, Arak, Iran, bulletin environmental contamination and toxicology. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 88, 634–638.

Some, S., Mondal, R., Mitra, D., Jain, D., Verma, D., Das, S. (2021). Microbial pollution of water with special reference to coliform bacteria and their nexus with environment. *Energy Nexus,* 1, 100008.

Stuart, M. E, Manamsa, K., Talbot, J. C., Crane, E. J. (2011). Emerging contaminants in groundwater. *British Geological Survey Open Report.*

Subaşı, H. (2010). Yapay sinir ağı ile atıksu arıtma performansının modellenmesi, *Yüksek lisans tezi*. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 72-103. *https://doi.org/10.9733/JGG.2019R00601003.T.*

Sun, H., Xu, X., Gao, G., Zhang, Z., Yin, P. (2010). A novel ıntegrated active capping technique for the remediation of nitrobenzene-contaminated sediment. *Journal of Hazardous Materials,* 182(1-3), 184–190.

Syue, Y. K., Hsu, K. C., Fang, T. H., Lee, C. I., Shih, C. J. (2022). Characteristics and gas sensor applications of zno-perovskite heterostructure. *Ceramics International,* 48(9), 12585-12591.

Tanaka, H., Misono, M. (2001). Advances in designing perovskite catalysts. *Current Opinion in Solid State and Materials Science,* 5(5), 381–387.

Tappe, W., Groeneweg, J., Jantsch, B. (2002). Diffuse atrazine pollution in German aquifers. *Biodegradation,* 13, 3-10.

Tawfik, S. M., Elmasry, M. R.., Sharipov, M., Azizov, S., Lee, C. H., Lee, Y. I. (2020). Dual emission nonionic molecular ımprinting conjugated polythiophenes-based paper devices and their nanofibers for point-of-care biomarkers detection. *Biosensors and Bioelectronics,* 160, 112211.

Thuy, T. T., Huy, B. T., Kumar, A. P., Lee, Y. I. (2021). Highly stable $cs_4pbbr_6/cspbbr_3$ perovskite nanoparticles as a new fluorescence nanosensor for selective detection of trace tetracycline in food samples. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 104, 437-444.

Turgut, N. (1998). ***Çevre hukuku.*** Savaş Yayınevi: Ankara.

Türkman, A. (1993). ***Çevremiz ve biz.*** Ege Kültür Vakfı, Dokuz Eylül Üniversitesi Çevmer: İzmir.

Udupa, H. V. K., Rao, M. V. (1967). The electrolytic reduction of P-Nitrophenol to P-aminophenol. *Electrochimica Acta,* 12(3), 353-361.

Van Vliet, M. T. H., Jones, E. R., Florke, M., Franssen, W. H. P, Hanasaki, N., Wada, Y., Yearsley, J. R. (2021). Global water scarcity ıncluding surface water quality and expansions of clean water Technologies. *Environmental Research Letters*, 16(2), 024020.

Vardhan, K. H., Kumar, P. S., Panda, R. C. (2019). A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. *Journal of Molecular Liquids*, 111197.

Wen, C., Yin, A., Dai, W. (2014). Recent advances in silver-based heterogeneous catalysts for green chemistry processes. *Applied Catalysis B: Environmental,* 160(161), 730–741

Wu, S., Chen, Z., Yip, H. L., Jen, A. K. (2021). The evolution and future of metal halide perovskite-based optoelectronic devices. *Matter*, 4, 3814–3834,

Xu, X., Yang, H., Li, C. (2022). Theoretical model and actual characteristics of air pollution affecting health cost. *International Journal of Environmental Research Public Health*, 19(6), 3532. *https://doi.org/10.3390/ijerph19063532*.

Xu, T., Chen, L., Guo, Z., Ma, T. (2016). Strategic improvement of the long-term stability of perovskite materials and perovskite solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(39), 27026-27050.

Zhang, S., Gai, S., He, F., Ding, S., Li, L., Yang, P. (2014). In situ assembly of well-dispersed ni nanoparticles on silica nanotubes and excellent catalytic activity in 4-nitrophenol reduction. *Nanoscale*, (19), 11181–11188.

ÖZ GEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Cennet Sinem UTKU

Eğitim Bilgileri

Lisans

Üniversite : Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

Fakülte : Mühendislik Fakültesi

Bölüm : Kimya Mühendisliği

Mezuniyet Yılı : 2019

VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORİJİNALLİK RAPORU

Tarih 29/07/2024

Tez Başlığı: Nitrofenollerin Katalitik Hidrojenasyonu İçin Perovskit Yapılı Yeni Bir Oksit Bileşiğinin Sentezi ve İleri Karakterizasyonu

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışmamın, kapak sayfası, giriş, ana bölümler ve sonuç bölümlerinden oluşan toplam 40 sayfalık kısmına ilişkin, 05/09/2024 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre tezimin benzerlik oranı %10'dur.
Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit match size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.
Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Cennet Sinem UTKU
Öğrenci No: 21910001430
Anabilim Dalı: Kimya
Programı: Kimya
Statüsü: (X) Yüksek lisans ( ) Doktora

DANIŞMAN	**ENSTİTÜ ONAYI**
Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN	
UYGUNDUR	UYGUNDUR