

## Mezo-gözenekli SnO<sub>2</sub> Nanokompozitlerin Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi

Teoman ÖZTÜRK\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 42130, Konya, Türkiye

(Alınış / Received: 24.04.2021, Kabul / Accepted: 24.06.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 15.08.2021)

### Anahtar Kelimeler

Kolloidal SnO<sub>2</sub>,  
Na-CMC,  
Fotokatalitik

**Özet:** Bu sunulan çalışmada, saf SnO<sub>2</sub> ve gözenekli yapıya sahip sodyum karboksimetil selüloz (Na-CMC) içeren SnO<sub>2</sub> nanokompozitlerin fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Saf SnO<sub>2</sub> ve Na-CMC içeren SnO<sub>2</sub> nanokompozitler doğrudan koloidal SnO<sub>2</sub> çözeltisi kullanılarak kolay ve düşük maliyetli bir yöntem olan damlatma biriktirme yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezlenen malzemelerin yapısal ve morfolojik karakterizasyonları XRD ve SEM analizleri ile yapılmıştır. Ayrıca saf, (ağırlıkça) %5 ve %10 Na-CMC katkılı SnO<sub>2</sub> nanokompozitlerin fotokatalitik aktiviteleri, UV ışık altında metilen mavisi sulu çözeltisinin bozunması yoluyla incelenmiştir. Metilen mavisinin bozunma deneylerinde %5 Na-CMC içeren SnO<sub>2</sub> oldukça yüksek bir fotokatalitik aktivite sergilemiştir. Gözenekli yapıya sahip SnO<sub>2</sub>, sahip olduğu çok sayıda aktif yer vasıtasıyla fotokatalitik aktivitenin artışı sağlamıştır.

## Investigation of Photocatalytic Activities of Meso-porous SnO<sub>2</sub> Nanocomposites

### Keywords

Collodial SnO<sub>2</sub>,  
Na-CMC,  
Photocatalysis

**Abstract:** In this present study, photocatalytic activities of pure SnO<sub>2</sub> and porous sodium carboxymethyl cellulose (Na-CMC) incorporated SnO<sub>2</sub> nanocomposites were investigated. Pure SnO<sub>2</sub> and Na-CMC incorporated SnO<sub>2</sub> nanocomposites were directly synthesized using colloidal SnO<sub>2</sub> solution by drop-casting method which is a facile and low cost method. Structural and morphological characterizations of the synthesized materials were made by XRD and SEM analysis. In addition, photocatalytic activities of pure, 5 wt % and 10 wt % (by weight) Na-CMC doped SnO<sub>2</sub> nanocomposites were investigated by the degradation of methylene blue aqueous solution under UV light. In the degradation experiments of methylene blue, 5 wt % Na-CMC incorporated SnO<sub>2</sub> exhibited a very high photocatalytic activity. SnO<sub>2</sub>, which has a porous structure, has improved the increase of the photocatalytic activity through its many active sites.

### 1. Giriş

Dünyadaki toplam su hacminin ancak %2,5'i tatlı su olup bunun üçte ikisi ise buzullarda ve buz örtüsündedir [1]. Artan insan nüfusu ve yoğun sanayileşme nedeniyle ortaya çıkan atık sular, kısıtlı ve yenilenmeyen tatlı su kaynaklarını kirletmektedir. Atık sular, son zamanlarda dünya çapında bir çevre kirliliği problemi haline gelmiştir. Atık suların işlenip tekrar kullanılabilir hale gelmesi için büyük bir çaba ve enerji sarf edilmektedir. Atık sularındaki organik kirlerin düşük maliyetli ve temiz bir yolla giderilmesinde fotokatalitik bir çözüm olarak önerilebilir. Fotokatalitik, olgusal bir terim olup ışığa maruz kalan fotokatalizör malzemelerin kimyasal bir reaksiyonun oranını değiştirmesi olayıdır. En yaygın olarak kullanılan fotokatalizörler yarıiletkenler olup bunların başında titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>) gelmektedir. 1972 yılında Fujishima ve Honda'nın öncü çalışmasında TiO<sub>2</sub>, UV ışık ile uyarılarak suyun

ayrıştırılması ile H<sub>2</sub> üretilmiştir [2]. Bu çalışmadan sonra fotokatalitiğin kapsamı genişleyerek fotokatalitik bozunma, fotokatalitik CO<sub>2</sub> indirgemesi ve ışıkla uyarılarak kendi kendini temizleyen yüzeyler gibi pek çok uygulama yapılmıştır. Fotokatalizör olarak en çok kullanılan yarıiletken TiO<sub>2</sub> olmasına rağmen, TiO<sub>2</sub>'nin geniş bant aralığı (3.2 eV), güneş ışığının yalnızca %5'ini oluşturan UV ışık ile uyarılarak uygulama sahasını kısıtlamaktadır. Bu nedenle bir yandan katkılama yoluyla TiO<sub>2</sub>'nin yapısında değişiklikler yapmak üzere pek çok çaba sarf edilirken diğer taraftan da alternatif olarak çinko oksit (ZnO) [3], tungsten oksit (WO<sub>3</sub>) [4], vanadyum pentoksit (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) [5], hematit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [6], bizmut vanadat (BiVO<sub>4</sub>) [7], bakır (I) oksit (Cu<sub>2</sub>O) [8] ve kalay dioksit (SnO<sub>2</sub>) [9] gibi pek çok yarıiletken çalışılmıştır. Bu metal oksitler arasında SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>'ye göre daha yüksek elektron mobilitesi (421.70 cm<sup>2</sup>/(V·s)), düşük maliyeti ve yüksek optiksel şeffaflık gibi sıra dışı özellikleri nedeniyle gelecek

\*İlgili yazar: teozturk@gmail.com

vadeden bir malzemedir [10]. SnO<sub>2</sub>; gas sensörlerinde [10, 11], boya duyarlı güneş hücrelerinde [12-14], perovskit güneş hücrelerinde [15, 16], fotodiyotlarda [17] ve lityum-iyon pillerde [18] yaygın olarak kullanılan n-tipi bir yarıiletken malzemedir. Bunun dışında SnO<sub>2</sub>'nin sahip olduğu zehirlilik oldukça düşük olup sağlığa olumsuz etkileri ve kanserojen özellikleri yoktur [19].

SnO<sub>2</sub>'nin fotokatalizör olarak kullanıldığı ilk çalışmalarda TiO<sub>2</sub> ve ZnO gibi fotokatalizörlerle oluşturduğu kompozit yapılar kullanılmıştır [20-23]. İki farklı yarıiletken bir araya getirildiğinde SnO<sub>2</sub>'nin daha düşük seviyedeki iletim bandı ışık ile üretilmiş elektronlar için bir havuz gibi davranır. Işık ile üretilmiş boşluklar ters yönde hareket ederek diğer yarıiletkenin değerlik bandında toplanırlar. Böylece elektronların ve boşlukların ayrılma verimi artarak yarıiletkenlerin fotokatalitik aktivitesi artar [24]. Literatürde SnO<sub>2</sub> ve farklı yarıiletkenlerle yapılmış kompozit yapıların fotokatalitiği üzerine çalışmalar [25-29] yoğun olmasına rağmen SnO<sub>2</sub> ve SnO'nun karışık fazlarının bir arada bulunabilmesi sebebiyle saf SnO<sub>2</sub>'nin ve saf SnO'nun fotokatalizör olarak kullanımı azdır [30-32].

SnO<sub>2</sub> sahip olduğu sıra dışı özelliklere rağmen, geniş bant aralığı (3.6 eV [33]) nedeniyle fotokatalitik aktivitesi düşüktür. Bu bant aralığını değiştirebilmek için SnO<sub>2</sub> çeşitli metallerle katkılanabilir. Katkılama yoluyla oluşacak olan yerel enerji seviyeleri, SnO<sub>2</sub>'nin taban durumundan ışık ile üretilen elektronları toplayacak, geride kalan boşluklar da radikallerin oluşmasında kullanılacaktır. Böylelikle SnO<sub>2</sub>'nin taban durumundan ışık ile üretilen elektronlar; O<sub>2</sub> molekülleri tarafından yakalanıp süperoksit radikallerinin, boşluklar ise H<sub>2</sub>O molekülleri ile tepkimeye girip hidroksil radikallerinin oluşmasını sağlayacaktır. Literatürde SnO<sub>2</sub>'nin fotokatalitik aktivitesini artırmak için çeşitli metallerle katkılamalar yapılmıştır. Vignesh ve ark. [34] kurkumin modifiyeli gümüş (Ag) katkılı SnO<sub>2</sub> nanoparçacıkları basit kimyasal emprenye yöntemi ile elde ederek bunların fotokatalitik aktivitelerini rose bengal'in görünür ışık altında bozunması ile ölçmüşlerdir. Entradas ve ark. [35] kobalt (Co) katkılı SnO<sub>2</sub> nanoparçacıkları hızlı kimyasal bir yolla sentezleyerek 4-Hidroksibenzoik Asit (4-HBA)'nın fotokatalitik olarak bozunmasını incelemişlerdir. Rashad ve ark. [36] çinko, nikel, kobalt ve mangan katkılı SnO<sub>2</sub> nanoparçacıkları birlikte çöktürme yoluyla elde ederek UV ışık altında metilen mavisinin bozunumunu araştırmışlardır. Reddy ve ark. 2016 yılında yaptıkları bir çalışmada [37] vanadyum katkılı SnO<sub>2</sub> nanoparçacıklarla UV ışık altında Rodamin B (RhB)'nin bozunumunu incelemişlerdir, yine aynı grup 2017 yılında ise [38] krom (Cr) katkılı SnO<sub>2</sub> kuantum nokta yapılarla metil turuncusunun fotokatalitik bozunumunu incelemişlerdir. Vadivel ve Rajarajan [39] bakır (Cu) katkılı SnO<sub>2</sub> ince filmleri kimyasal banyo biriktirme tekniği ile elde ederek bu filmlerin fotokatalitik aktivitesini görünür ışık altında

metilen mavisini ve RhB'nin bozunumu ile gözlemişlerdir.

SnO<sub>2</sub>'nin fotokatalitik aktivitesini artırmak için başka bir yol da gözenekliliği artırmaktır. Gözenekli SnO<sub>2</sub> yapısı, daha fazla yüzey alanına ve fotokatalizörlerin ışık ile etkileşimini artırma potansiyeline sahiptir. Gözenekli SnO<sub>2</sub> yapısının hazırlanabilmesi için literatürde polimerlerin, iyonik sıvıların ve yüzey aktif maddelerin kullanımı ya da farklı kimyasal hazırlama yöntemleri gibi pek çok yaklaşım rapor edilmiştir. Ulagappan ve Rao [40], bir anyonik yüzey aktif madde olan dioktil sodyum sülfosüksinat (AOT) kullanarak altıgen yapıya gözenekli SnO<sub>2</sub> yapısı elde etmişlerdir. Wang ve ark. [41] yüksek özgül yüzey alanına sahip mezo-gözenekli yapıdaki SnO<sub>2</sub>'yi asidik koşullar altında bir katyonik yüzey aktif madde (setiltrimetilamonyum bromür (CTAB)) kullanarak sentezlemişlerdir. Gözenekli SnO<sub>2</sub> elde etmek için kullanılan başka bir malzeme de gözenekli silika (SBA-15) olup SBA-15 iştirilmiş SnO<sub>2</sub> nanoparçacıklarla UV ışık altında RhB'nin bozunması incelenmiştir [42]. Ma ve ark. [43] gözenekli SnO<sub>2</sub> yapısını bir biyopolimer olan sodyum aljinat (SA) destekli hidrotermal yöntem ile elde etmiş ve bu parçacıkların fotokatalitik aktivitelerini RhB'nin bozunması yolu ile inceleyerek saf SnO<sub>2</sub>'ye göre oldukça iyi sonuçlar elde etmişlerdir. Malik ve ark. [44] oldukça gözenekli SnO<sub>2</sub> nanoçiçek (nanoflower) yapıya sahip nanoparçacıkları bir yüzey aktif madde olan sodyum dodesil sülfat (SDS) kullanarak hidrotermal yöntemi ile sentezlemiş ve rose bengal boyasının bozunumunu görünür ışık altında incelemişlerdir.

Yüzey aktif maddeler arasında bir başka dikkat çeken malzeme de bir selüloz türevi olan sodyum karboksimetil selüloz (Na-CMC) olup, bu bileşik literatürde gözenekli yapıya sahip SnO<sub>2</sub> lityum iyon pillerinin anot kısmında [45, 46] sıklıkla kullanılmaktadır. Bu sunulan çalışmada saf SnO<sub>2</sub> ve Na-CMC-SnO<sub>2</sub> kompozit yapılar, doğrudan koloidal SnO<sub>2</sub> çözeltisi kullanılarak oldukça kolay bir şekilde damlatma biriktirme (drop-casting) yöntemi ile elde edilmiş ve bu kompozitlerin fotokatalitik aktiviteleri metilen mavisini çözeltisinin UV ışık altında bozunumu ile incelenmiştir. Ayrıca kompozit yapıların yapısal ve morfolojik analizlerinde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışınları kırınımı (XRD) kullanılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

Kalay oksit (SnO<sub>2</sub>) çözeltisi (Tin (IV) Oxide, 15% in H<sub>2</sub>O Colloidal Dispersion), başlangıç malzemesinin 1/5 oranında de-iyonize su (DIW) içerisinde seyreltilmesi ile elde edilmiştir. İlgili çözelti oda sıcaklığında 1 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılarak c-SnO<sub>2</sub> olarak adlandırılmıştır. Kompozit yapıları elde edebilmek için belirli miktarlarda (5-10 mg/mL) sodyum karboksimetil selüloz (Na-CMC) malzemesi hazırlanan c-SnO<sub>2</sub>

çözeltisi içerisinde katılmıştır. Na-CMC eklenmiş SnO<sub>2</sub> süspansiyonları mp-SnO<sub>2</sub> olarak adlandırılarak oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra ilgili süspansiyonlar damlatma biriktirme yöntemiyle 80 °C'deki ısıtıcı üzerinde bekletilen lamel camlar üzerine biriktirilmiştir. Üzerleri malzeme kaplı lamellere 180 °C'de 30 dakika boyunca tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Nihai olarak fotokatalitik işlemlerde kullanılacak c-SnO<sub>2</sub> ve mp-SnO<sub>2</sub> fotokatalizörlerin toz halleri cam yüzeyden kazıma yöntemiyle elde edilmiştir.

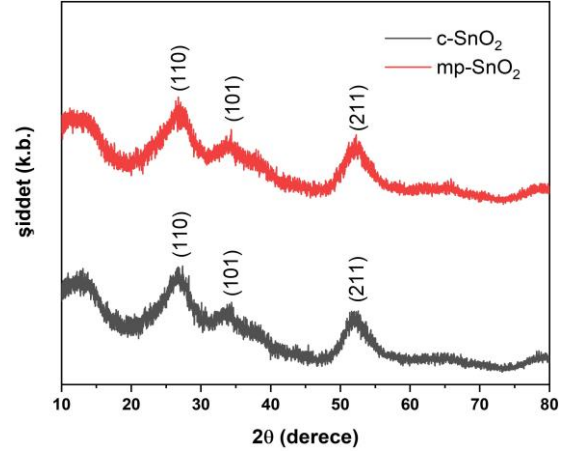
Fotokatalizörlerin XRD analizi, Bruker D8 Advance Da Vinci cihazı ile oda sıcaklığında CuK $\alpha$  radyasyon ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) kullanılarak  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  sınır aralıklarında alınmıştır. SEM görüntülerini elde edebilmek için parçacıklar flor katkılı kalay oksit (FTO) kaplı cam üzerine kaplanarak Hitachi SU5000 SEM cihazı ile 3 kV hızlandırma gerilimi altında elde edilmiştir.

Damlatma biriktirme yöntemi ile edilmiş olan saf, %5 ve %10 Na-CMC içeren SnO<sub>2</sub> fotokatalizörlerinin fotokatalitik aktiviteleri UV ışık altında metilen mavisi sulu çözeltisinin bozunumu yoluyla incelenmiştir. Fotokatalitik deneyleri için soğurma ölçümleri Shimadzu UV-1800 spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Bu deneylerde öncelikle 12 ppm'lik metilen mavisi, 50 ml deiyonize suya eklenerek karanlık ortamda 60 dakika manyetik karıştırıcıda 450 rpm hızla karıştırılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiden 3 ml çekilerek spektrofotometre yardımıyla 0. dakika soğurma ölçümü yapılarak sıvı tekrar ilk çözeltiliye eklenmiştir. Daha sonra 20 mg saf SnO<sub>2</sub> metilen mavisi çözeltisiyle beraber bir kuvars behere aktarılmıştır. Çözeltinin bulunduğu kuvars beher, fotoreaktörün içine konularak karanlıkta 30 dakika manyetik karıştırıcıda adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinin sağlanması için karıştırılmıştır. 30 dakika sonunda 3 ml çözeltiden çekilerek santrifüj tüpüne yerleştirilip santrifüj işlemine tabi tutulmuş ve fotokatalizörler dibe çöktürülmüştür. Tüpteki sıvı hassas bir şekilde alınarak spektrofotometrede 30. dakikadaki soğurma ölçümü gerçekleştirilmiştir. Daha sonra da sıvı tekrar santrifüj tüpüne aktararak çalkalanmış ve kuvars behere aktarılmıştır. Böylelikle Saf SnO<sub>2</sub> eklenmiş metilen mavisi çözeltisi 10'ar dakikalık aralıklarla 6 adet Osram Puritec HNS G5 8W UV-C lambası bulunan fotoreaktörde UV ışığa maruz bırakılarak spektrofotometrede soğurmaları ölçülmüş ve toplam 120 dakikalık soğurma spektrumu elde edilmiştir. Aynı prosedür %5 ve %10 Na-CMC içeren SnO<sub>2</sub> nanokompozitler için tekrarlanarak metilen mavisi çözeltisinin UV ışık altındaki bozunumu için 60 dakikalık bir soğurma spektrumu elde edilmiştir.

### 3. Bulgular

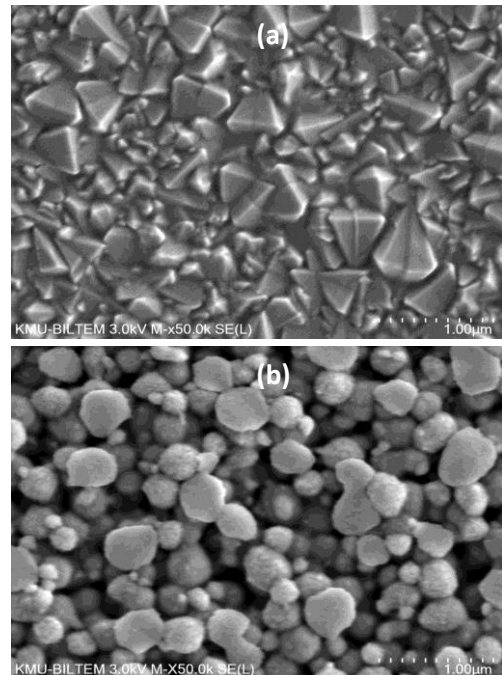
Şekil 1'de damlatma biriktirme yöntemi ile elde edilen c-SnO<sub>2</sub> ve mp-SnO<sub>2</sub> (%5 Na-CMC-SnO<sub>2</sub>) kompozitlere

ait XRD deseni verilmektedir. Burada kırmızı ile çizilmiş olan c-SnO<sub>2</sub>'nin XRD kırınım pikleri karakteristik SnO<sub>2</sub> pikleri olup veriler JCPDS kartı (JCPDS kart no: 41-1445) ile uyumaktadır. Na-CMC'nin eklenmesinin SnO<sub>2</sub>'nin kristal yapısında bir değişikliğe sebep olmadığı görülmektedir. Scherrer denklemi kullanılarak yapılan hesaplamalarda, her iki SnO<sub>2</sub> kristalit boyutunun nm mertebesinde olduğu söylenebilir.

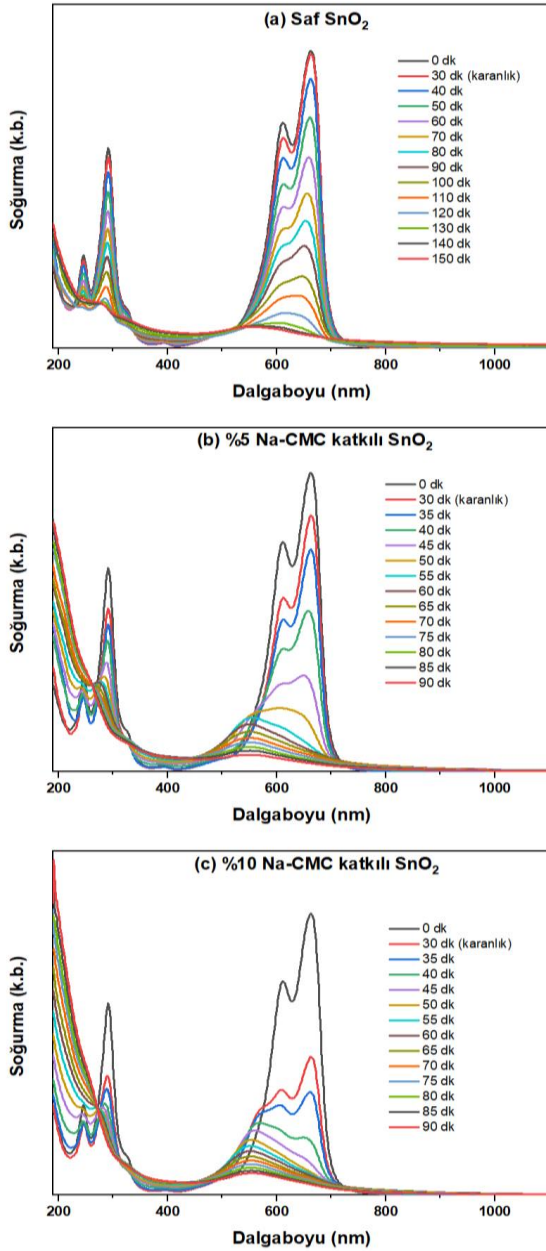


Şekil 1. c-SnO<sub>2</sub> ve mp-SnO<sub>2</sub> (%5 Na-CMC-SnO<sub>2</sub>) kompozitlere ait XRD deseni

Şekil 2a-b'de sırasıyla c-SnO<sub>2</sub> ve mp-SnO<sub>2</sub> (%5 Na-CMC-SnO<sub>2</sub>) kompozitlere ait SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 2a'da saf SnO<sub>2</sub>'nin SEM görüntüsü FTO'nun literatürde bulunan görüntüleri ile benzer morfolojiye sahip olduğundan SnO<sub>2</sub>'nin varlığını belirlemek zordur. Şekil 2b'de verilen mp-SnO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin SEM görüntüsünde Na-CMC'lerin yüzeyde kümeleniği ve kompozitlerin gözenekli bir yapıya sahip olduğu açıkça görülmektedir.



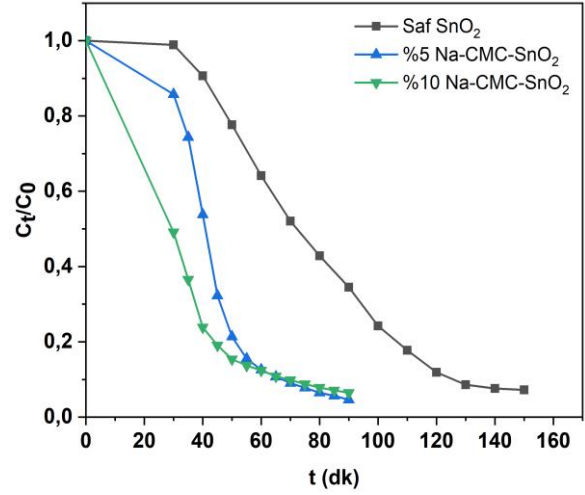
Şekil 2. c-SnO<sub>2</sub> (a) ve mp-SnO<sub>2</sub> (b) nanokompozitlerin SEM görüntüleri



Şekil 3. (a) Saf SnO<sub>2</sub>, (b) %5 Na-CMC katkılı SnO<sub>2</sub>, (c) %10 Na-CMC katkılı SnO<sub>2</sub> nanokompozitler için MB çözeltisinin UV ışık ile bozunmasının soğurma spektrumları

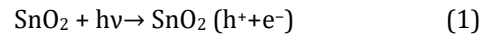
Saf, %5 ve %10 Na-CMC içeren SnO<sub>2</sub> nanokompozitler varlığında UV ışık altında metilen mavisinin bozunumunu incelemek için spektrometrede soğurma spektrumları elde edilmiştir. Elde edilen soğurma spektrumları sırasıyla Şekil 3a-c'de verilmiştir. Şekil 3a'da saf SnO<sub>2</sub>'yi içeren metilen mavisi çözeltisi 30 dakika karanlıkta bekletildiğinde bir bozunuma uğramadan adsorpsiyon-desorpsiyon dengesine ulaşmıştır. Ancak mp-SnO<sub>2</sub> içeren çözeltiler 30 dakika karanlıkta bekletildiğinde, Şekil 3b ve 3c'de görüldüğü gibi %5 Na-CMC içeren çözelti %14'lük ve %10 Na-CMC içeren çözelti ise %50'lik kayıplarla adsorpsiyon-desorpsiyon dengesine ulaşmıştır. Buradaki ekstra adsorpsiyonun nedeni metilen mavisi boyası molekülleriyle Na-CMC'nin elektrostatik

etkileşimlerine atfedilebilir [47, 48]. Başka bir deyişle katyonik bir boya olan metilen mavisi ile Na-CMC 'deki negatif yüklerin elektrostatik etkileşimi adsorpsiyonu artırmaktadır. 30. dakikadan sonra uygulanan UV ışıkla çözeltilerdeki soğurma pikinin şiddetleri her 3 numune içinde azalmıştır.

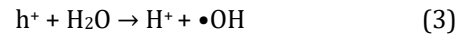


Şekil 4. Saf ve Na-CMC katkılı SnO<sub>2</sub> nanokompozitlerin konsantrasyon oranının zamanla değişimi

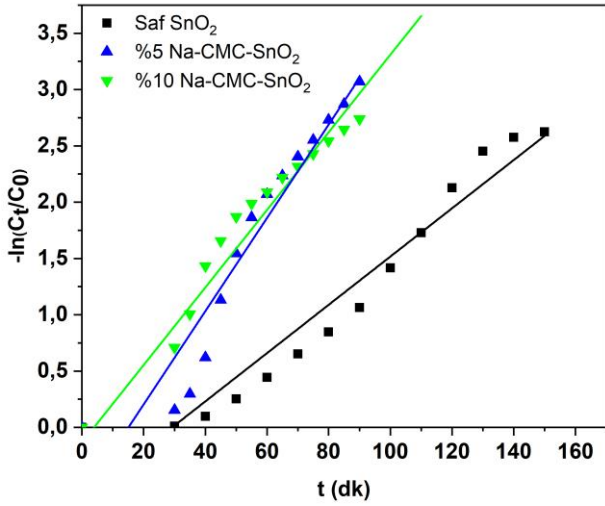
Şekil 4, UV ışık altında bozunmaya uğrayan metilen mavisinin zamana bağlı olarak konsantrasyonun değişim oranını göstermektedir. Na-CMC'nin eklenmesiyle beraber gözeneklilik arttıkça fotokatalitik aktivitede artmaktadır. Zira gözeneklilik yüzey alanını artıracak bu da ışık ile uyarılabilecek fotokatalizörlerle daha çok radikallerin oluşmasını sağlayacaktır. Fotokatalitik aktivitedeki artışı açıklamak için şöyle bir mekanizma önerilebilir: Sahip olduğu geniş bant aralığı (3.6 eV) nedeniyle UV ışık ile SnO<sub>2</sub>'nin değerlik bandından iletim bandına uyarılan elektronlar (e<sup>-</sup>) geride boşluklar (h<sup>+</sup>) bırakırlar.



Işık ile üretilmiş elektronlar O<sub>2</sub> molekülleri tarafından tutularak süperoksit radikal anyonlarını oluştururlar. Diğer taraftan boşluklar ise H<sub>2</sub>O molekülleri tarafından tutularak hidroksil radikallerinin oluşmasını sağlarlar.



Bu hidroksil radikalleri ve süperoksit radikal anyonlar metilen mavisindeki moleküllerin parçalanmasına ve renginin açılmasına yol açar. Diğer taraftan gözenekli bir morfolojik yapıya sahip mp-SnO<sub>2</sub> nanokompozitlerin sahip oldukları yüksek özgül yüzey alanı nedeniyle daha fazla aktif yer sağlarlar bu da radikallerin daha fazla sayıda üretilmesi demek olup metilen mavisinin daha fazla bozunmasıyla ilişkilendirilebilir.



Şekil 5. Saf SnO<sub>2</sub> ve Na-CMC katkılı SnO<sub>2</sub> nanokompozitlerin reaksiyon oranının zamanla değişimi

Saf, %5 ve %10 Na-CMC içeren SnO<sub>2</sub> fotokatalizörlerini içeren metilen mavisi çözeltilerinin fotokatalitik bozunma oranları Şekil 5'de verilmiştir. Boyanın bozunması, Langmuir-Hinshelwood mekanizmasına dayanan sözde birinci dereceden (pseudo-first-order) bir reaksiyon modeline uyar ve kinetiği şu şekilde ifade edilebilir:

$$-\ln \frac{C_t}{C_0} = k_{app} t \quad (4)$$

Burada  $C_0$  boyanın ilk konsantrasyonu,  $t$  zamanı UV ışığa maruz kalınan süre,  $C_t$  herhangi bir  $t$  anındaki konsantrasyon ve  $k_{app}$  sözde birinci dereceden reaksiyon oranı sabitidir.  $k_{app}$  değerleri  $t$ 'ye karşı  $-\ln(C_t/C_0)$  grafiğinin eğiminden elde edilir. Şekil 5'den elde edilen değerler saf SnO<sub>2</sub> için  $k_{saf} = 0.02143$ , %5 Na-CMC-SnO<sub>2</sub> için  $k_5 = 0.0414$  ve %10 Na-CMC-SnO<sub>2</sub> için  $k_{10} = 0.03182$  şeklindedir. Bu sonuçlara göre fotokatalitik aktivite %5 Na-CMC katkısı ile artmakta %10 Na-CMC katkısına ulaştığında bir miktar düşmektedir. Yukarıda elde edilen sonuçlar, Na-CMC ilavesi ile fotokatalitik etkini arttırdığına işaret etmektedir. Bu durumun Na-CMC ilavesi ile artan gözeneklilik ve buna bağlı aktif yerlerin artmasına yol açması fotokatalitik aktivitede bir artışa sebep olacağı sonucunu çıkartmaktadır. Bunun yanında Na-CMC miktarının %10 gibi fazla bir değere ulaşmasıyla SnO<sub>2</sub> fotokatalizörünün ışık alma kabiliyeti azalacak ve fotokatalitik aktivitede düşüş gözlenecektir.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, c-SnO<sub>2</sub> ve mp-SnO<sub>2</sub> nanokompozitler doğrudan koloidal SnO<sub>2</sub> çözeltisi kullanılarak damlatma biriktirme yöntemi ile üretilmiştir. Elde edilen c-SnO<sub>2</sub> ve nanokompozitlerin yapısal ve morfolojik özellikleri XRD ve SEM analizleri yoluyla incelenirken fotokatalitik aktiviteleri UV ışık altında metilen mavisinin bozunumu yoluyla incelenmiştir. Saf, %5 ve %10 Na-CMC katkılı SnO<sub>2</sub>

nanokompozitlerle UV ışık altında yapılan metilen mavisi bozunma deneylerinde gözenekliliğin artmasıyla beraber fotokatalitik aktivitenin artarak bozunmanın arttığı gözlenmiştir. Ancak %10 Na-CMC katkılı SnO<sub>2</sub> gibi daha fazla Na-CMC içeren nanokompozitlerle yapılan deneylerde fotokatalitik aktivitede nispeten bir azalma gözlenmiştir. Bu nispi azalma, gözenekliliği artırmak için kullanılan Na-CMC malzemesinin uygulanan UV ışığın önünü keserek SnO<sub>2</sub> fotokatalizörlerin uyarılmasını azalttığı şeklinde bir açıklama yapılabilir. Bu çalışma; düşük maliyetli, kolay hazırlanabilen ve yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip fotokatalizörlerin geliştirebilmesine yol gösterebilir.

#### Etik Beyanı

*Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.*

#### Kaynakça

- [1] Postel, S. L., Daily, G. C., Ehrlich, P. R. 1996. Human Appropriation of Renewable Fresh Water. Science, 271(5250), 785-788.
- [2] Fujishima, A., Honda, K. 1972. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. Nature, 238(5358), 37-38.
- [3] Yıldırım, Ö. A., Unalan, H. E., Durucan, C. 2013. Highly Efficient Room Temperature Synthesis of Silver-Doped Zinc Oxide (ZnO:Ag) Nanoparticles: Structural, Optical, and Photocatalytic Properties. Journal of the American Ceramic Society, 96(3), 766-773.
- [4] Szilagyi, I. M., Forizs, B., Rosseler, O., Szegedi, A., Nemeth, P., Kiraly, P., Tarkanyi, G., Vajna, B., Varga-Josepovits, K., Laszlo, K., Toth, A. L., Baranyai, P., Leskela, M. 2012. WO3 photocatalysts: Influence of structure and composition. Journal of Catalysis, 294, 119-127.
- [5] Jayaraj, S. K., Sadishkumar, V., Arun, T., Thangadurai, P. 2018. Enhanced photocatalytic activity of V2O5 nanorods for the photodegradation of organic dyes: A detailed understanding of the mechanism and their antibacterial activity. Materials Science in Semiconductor Processing, 85, 122-133.
- [6] Karunakaran, C., Senthilvelan, S. 2006. Fe2O3-photocatalysis with sunlight and UV light: Oxidation of aniline. Electrochemistry Communications, 8(1), 95-101.
- [7] Zhang, Z., Wang, W., Shang, M., Yin, W. 2010. Photocatalytic degradation of rhodamine B and phenol by solution combustion synthesized

- BiVO<sub>4</sub> photocatalyst. *Catalysis Communications*, 11(11), 982-986.
- [8] Xu, L., Xu, H., Wu, S., Zhang, X. 2012. Synergy effect over electrodeposited submicron Cu<sub>2</sub>O films in photocatalytic degradation of methylene blue. *Applied Surface Science*, 258(11), 4934-4938.
- [9] Li, Y., Yang, Q., Wang, Z., Wang, G., Zhang, B., Zhang, Q., Yang, D. 2018. Rapid fabrication of SnO<sub>2</sub> nanoparticle photocatalyst: computational understanding and photocatalytic degradation of organic dye. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 5(12), 3005-3014.
- [10] Das, S., Jayaraman, V. 2014. SnO<sub>2</sub>: A comprehensive review on structures and gas sensors. *Progress in Materials Science*, 66, 112-255.
- [11] Wei, B. -Y., Hsu, M. -C., Su, P. -G., Lin, H. -M., Wu, R. -J., Lai, H. -J. 2004. A novel SnO<sub>2</sub> gas sensor doped with carbon nanotubes operating at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 101(1), 81-89.
- [12] Birkel, A., Lee, Y. -G., Koll, D., Meerbeek, X. V., Frank, S., Choi, M. J., Kang, Y. S., Char, K., Tremel, W. 2012. Highly efficient and stable dye-sensitized solar cells based on SnO<sub>2</sub> nanocrystals prepared by microwave-assisted synthesis. *Energy & Environmental Science*, 5(1), 5392-5400.
- [13] Ferrere, S., Zaban, A., Gregg, B. A. 1997. Dye Sensitization of Nanocrystalline Tin Oxide by Perylene Derivatives. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(23), 4490-4493.
- [14] Tennakone, K., R. R. A. Kumara, G., R. M. Kottegoda, I., P. S. Perera, V. 1999. An efficient dye-sensitized photoelectrochemical solar cell made from oxides of tin and zinc. *Chemical Communications*, 1, 15-16.
- [15] Jiang, Q., Chu, Z., Wang, P., Yang, X., Liu, H., Wang, Y., Yin, Z., Wu, J., Zhang, X., You, J. 2017. Planar-Structure Perovskite Solar Cells with Efficiency beyond 21%. *Advanced Materials*, 29(46), 1703852.
- [16] Akin, S. 2019. Hysteresis-Free Planar Perovskite Solar Cells with a Breakthrough Efficiency of 22% and Superior Operational Stability over 2000 h. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(43), 39998-40005.
- [17] Aldemir, D. A., Benhaliliba, M., Benouis, C. E. 2020. Photodiode based on Al-doped SnO<sub>2</sub>: Fabrication, current-voltage and capacitance-conductance-voltage measurements. *Optik*, 222, 165487.
- [18] Park, M. -S., Wang, G. -X., Kang, Y. -M., Wexler, D., Dou, S. -X., Liu, H. -K. 2007. Preparation and Electrochemical Properties of SnO<sub>2</sub> Nanowires for Application in Lithium-Ion Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(5), 750-753.
- [19] Bhattacharjee, A., Ahmaruzzaman, M., Sinha, T. 2015. A novel approach for the synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles and its application as a catalyst in the reduction and photodegradation of organic compounds. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136, 751-760.
- [20] Vinodgopal, K., Kamat, P. V. 1995. Enhanced Rates of Photocatalytic Degradation of an Azo Dye Using SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Coupled Semiconductor Thin Films. *Environmental Science & Technology*, 29(3), 841-845.
- [21] Vinodgopal, K., Bedja, I., Kamat, P. V. 1996. Nanostructured Semiconductor Films for Photocatalysis. *Photoelectrochemical Behavior of SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Composite Systems and Its Role in Photocatalytic Degradation of a Textile Azo Dye*. *Chemistry of Materials*, 8(8), 2180-2187.
- [22] Cun, W., Jincai, Z., Xinming, W., Bixian, M., Guoying, S., Ping'an, P., Jiamo, F. 2002. Preparation, characterization and photocatalytic activity of nano-sized ZnO/SnO<sub>2</sub> coupled photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39(3), 269-279.
- [23] Wang, C., Xu, B. -Q., Wang, X., Zhao, J. 2005. Preparation and photocatalytic activity of ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> mixture. *Journal of Solid State Chemistry*, 178(11), 3500-3506.
- [24] Hou, L. -R., Yuan, C. -Z., Peng, Y. 2007. Synthesis and photocatalytic property of SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanotubes composites. *Journal of Hazardous Materials*, 139(2), 310-315.
- [25] Keles, E., Yildirim, M., Öztürk, T., Yildirim, O. A. 2020. Hydrothermally synthesized UV light active zinc stannate:tin oxide (ZTO:SnO<sub>2</sub>) nanocomposite photocatalysts for photocatalytic applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 110, 104959.
- [26] Xia, H. -L., Zhuang, H. -S., Zhang, T., Xiao, D. -C. 2007. Photocatalytic degradation of Acid Blue 62 over CuO-SnO<sub>2</sub> nanocomposite photocatalyst under simulated sunlight. *Journal of Environmental Sciences*, 19(9), 1141-1145.
- [27] Kang, J., Kuang, Q., Xie, Z. -X., Zheng, L. -S. 2011. Fabrication of the SnO<sub>2</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hierarchical Heterostructure and Its Enhanced Photocatalytic Property. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(16), 7874-7879.
- [28] Baylan, E., Culu, A., Yildirim, M., Öztürk, T., Sönmezoglu, S., Yildirim, O. A. 2019. Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Çinko Stanat (Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>) Nanoparçacıklarının Fotokatalitik Performanslarının İncelenmesi. *Konya Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7(3), 645-653.

- [29] Dursun, S., Kaya, İ. C., Kocabaş, M., Akyıldız, H., Kalem, V. 2020. Visible light active heterostructured photocatalyst system based on CuO plate-like particles and SnO<sub>2</sub> nanofibers. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 17(3), 1479-1489.
- [30] Kim, S. P., Choi, M. Y., Choi, H. C. 2016. Photocatalytic activity of SnO<sub>2</sub> nanoparticles in methylene blue degradation. *Materials Research Bulletin*, 74, 85-89.
- [31] Esen, B., Yumak, T., Sinağ, A., Yıldız, T. 2011. Investigation of Photocatalytic Effect of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles Synthesized by Hydrothermal Method on the Decolorization of Two Organic Dyes. *Photochemistry and Photobiology*, 87(2), 267-274.
- [32] Haspulat, B., Saribel, M., Kamış, H. 2020. Surfactant assisted hydrothermal synthesis of SnO nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1), 96-108.
- [33] Al-Hamdi, A. M., Rinner, U., Sillanpää, M. 2017. Tin dioxide as a photocatalyst for water treatment: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 107, 190-205.
- [34] Vignesh, K., Hariharan, R., Rajarajan, M., Suganthi, A. 2013. Photocatalytic performance of Ag doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles modified with curcumin. *Solid State Sciences*, 21, 91-99.
- [35] Entradas, T., Cabrita, J. F., Dalui, S., Nunes, M. R., Monteiro, O. C., Silvestre, A. J. 2014. Synthesis of sub-5 nm Co-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles and their structural, microstructural, optical and photocatalytic properties. *Materials Chemistry and Physics*, 147(3), 563-571.
- [36] Rashad, M. M., Ismail, A. A., Osama, I., Ibrahim, I. A., Kandil, A. H. T. 2014. Decomposition of Methylene Blue on Transition Metals Doped SnO<sub>2</sub> Nanoparticles. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 42(5), 657-663.
- [37] Reddy, C. V., Babu, B., Vattikuti, S. V. P., Ravikumar, R. V. S. S. N., Shim, J. 2016. Structural and optical properties of vanadium doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles with high photocatalytic activities. *Journal of Luminescence*, 179, 26-34.
- [38] Reddy, C. V., Babu, B., Shim, J. 2017. Synthesis of Cr-doped SnO<sub>2</sub> quantum dots and its enhanced photocatalytic activity. *Materials Science and Engineering: B*, 223, 131-142.
- [39] Vadivel, S., Rajarajan, G. 2015. Influence of Cu doping on structural, optical and photocatalytic activity of SnO<sub>2</sub> nanostructure thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(8), 5863-5870.
- [40] Ulagappan, N., Rao, C. N. R. 1996. Mesoporous phases based on SnO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>. *Chemical Communications*, (14), 1685-1686.
- [41] Wang, Y., Ma, C., Sun, X., Li, H. 2001. Synthesis of mesoporous structured material based on tin oxide, Microporous and Mesoporous Materials, 49 (1), 171-178.
- [42] Srinivasan, N. R., Bandyopadhyaya, R. 2012. Highly accessible SnO<sub>2</sub> nanoparticle embedded SBA-15 mesoporous silica as a superior photocatalyst. *Microporous and Mesoporous Materials*, 149(1), 166-171.
- [43] Ma, L., Zhou, X. -P., Xu, L. -M., Xu, X. -Y., Zhang, L. -L. 2014. Biopolymer-assisted hydrothermal synthesis of SnO<sub>2</sub> porous nanospheres and their photocatalytic properties. *Ceramics International*, 40(8, Part B), 13659-13665.
- [44] Malik, R., Tomer, V. K., Rana, P. S., Nehra, S. P., Duhan, S. 2015. Surfactant assisted hydrothermal synthesis of porous 3-D hierarchical SnO<sub>2</sub> nanoflowers for photocatalytic degradation of Rose Bengal. *Materials Letters*, 154, 124-127.
- [45] Xu, H., Chen, J., Wang, D., Sun, Z., Zhang, P., Zhang, Y., Guo, X. 2017. Hierarchically porous carbon-coated SnO<sub>2</sub>@graphene foams as anodes for lithium ion storage. *Carbon*, 124, 565-575.
- [46] Park, G. D., Kang, Y. C. 2018. Rational design and synthesis of hierarchically structured SnO<sub>2</sub> microspheres assembled from hollow porous nanoplates as superior anode materials for lithium-ion batteries. *Nano Research*, 11(3), 1301-1312.
- [47] Yan, H., Zhang, W., Kan, X., Dong, L., Jiang, Z., Li, H., Yang, H., Cheng, R. 2011. Sorption of methylene blue by carboxymethyl cellulose and reuse process in a secondary sorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 380(1), 143-151.
- [48] Chowdhury, R., Barah, N., Rashid, M. H. 2016. Facile Biopolymer Assisted Synthesis of Hollow SnO<sub>2</sub> Nanostructures and Their Application in Dye Removal. *ChemistrySelect*, 1(15), 4682-4689.