

**Pt KATKILI ve NANOTÜP YAPILI TiO₂
FOTOANOTLARIN HAZIRLANMASI ve
POLAR PESTİSİTLERİN FOTOELEKTROKATALİTİK
BOZUNDURULMASINDA KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Turan MUTLU

Danışman

Doç. Dr. Levent ÖZCAN

KİMYA ANABİLİM DALI

MAYIS 2018

Bu tez çalışması 16.KARİYER.172 numaralı proje ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Pt KATKILI ve NANOTÜP YAPILI TiO₂
FOTOANOTLARIN HAZIRLANMASI ve
POLAR PESTİSİTLERİN FOTOELEKTROKATALİTİK
BOZUNDURULMASINDA KULLANIMI

Turan MUTLU

Danışman
Doç. Dr. Levent ÖZCAN

KİMYA ANABİLİM DALI

Mayıs 2018

TEZ ONAY SAYFASI

Turan MUTLU tarafından hazırlanan “Pt Katkılı ve Nanotüp Yapılı TiO₂ Fotoanotların Hazırlanması ve Polar Pestisitlerin Fotoelektrokatalitik Bozundurulmasında Kullanımı” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 31/05/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Levent ÖZCAN

Başkan : Doç. Dr. Ali ÖZCAN
Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi



Üye : Doç. Dr. Levent ÖZCAN
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi



Üye : Doç. Dr. Sedat YURDAKAL
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi



Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....
Prof. Dr. İbrahim EROL
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

31/05/2018

Turan MUTLU

ÖZET
Yüksek Lisans Tezi

Pt KATKILI ve NANOTÜP YAPILI TiO₂ FOTOANOTLARIN HAZIRLANMASI ve
POLAR PESTİSİTLERİN FOTOELEKTROKATALİTİK BOZUNDURULMASINDA
KULLANIMI

Turan MUTLU

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Levent ÖZCAN

Bu tez çalışmasında, Ti yüzeyinde nanotüp yapıda TiO₂'ler hidrojen florür (Ti/TiO₂NTHF) ve etilen glikol ortamlarında (Ti/TiO₂NTEG) farklı anodik yükseltgenme süreleri ve yakma sıcaklıkları için üretilmiştir. Ayrıca dönüşümlü voltametri yöntemi ile Pt katkılı Ti/TiO₂NTEG fotoanotları da farklı döngü sayıları için üretilmiş ve en aktif Ti/TiO₂NTEG fotoanodu için optimum Pt katkılama miktarı belirlenmiştir. Üretilen fotoanotlar XRD, SEM-EDX ve fotoakım yöntemleri ile karakterize edilmiştir. XRD analizlerden TiO₂'lerin neredeyse tamamının anataz fazında oldukları belirlenmiştir. SEM analizlerinden nanotüplerin ve yüzeyindeki Pt nanoparçacıklarının homojene yakın düzende oldukları belirlenmiştir. En uzun nanotüpler etilen glikol ortamında elde edilebilmiş ve anodik yükseltgenme süresi ile tüp uzunluğu artış göstermiştir. Bunun yanında nanotüp uzunluğu ile XRD pik şiddetinde doğrusal bir ilişki bulunmuştur. Ayrıca nanotüp yüzeyindeki Pt nanoparçacıklarının kübik yapıda olduğu XRD ve SEM-EDX analizlerinden belirlenmiştir. Ti/TiO₂NTEG fotoanotlarının fotoakım değerleri Ti/TiO₂NTHF'lerden daha yüksek bulunmuştur. Buna ilaveten, katkılanan Pt miktarının artışı ile fotoanotun akım şiddeti düzenli olarak düşüş göstermiştir.

Hazırlanan fotoanotlar ile en yaygın kullanılan polar pestisitlerden parakuat ve dikuatın ilk kez fotoelektrokatalitik bozundurulmaları gerçekleştirilmiştir. Pestisitler 3 saat reaksiyon süresi sonunda tamamen (%100 dönüşüm) bozundurulmuştur. Aynı zamanda karşılaştırma amaçlı bu moleküllerin elektrokatalitik ve fotokatalitik bozundurulmaları

da incelenmiş ancak daha düşük aktivite gözlenmiştir. Özellikle elektrokatalitik olarak neredeyse hiç aktivite görülmemiştir (%1 dönüşüm). Bu durum, geliştirilen fotoanotların fotoelektrokatalitik aktivite için sinerjik bir etki gösterdiğini kanıtlamaktadır. Dikuat pestisidi, parakuattan fotokatalitik ve fotoelektrokatalitik olarak daha hızlı bozundurulmuştur.

Fotoelektrokatalitik bozundurmada en yüksek aktivite etilen glikol ortamında 3 saat anodik yükseltgenme süresinde hazırlanmış ve 500 °C sıcaklığında yakılarak 4 döngü ile Pt katkılanmış nanotüp yapıları TiO₂ fotoanot ile elde edilmiştir.

2018, xii + 77 sayfa

Anahtar Kelimeler: Fotoelektrokataliz, TiO₂ nanotüp, Pt katkılama, parakuat, dikuat, polar pestisit, nanoparçacık, bozundurma

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

PHOTOELECTROCATALYTIC
DEGRADATION of POLAR PESTICIDES by
Pt LOADED and NANOSTRUCTURED TiO₂ PHOTOANODES

Turan MUTLU

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Levent ÖZCAN

In this thesis nanotube structured TiO₂'s on Ti surface were prepared in hydrogen fluoride (Ti/TiO₂NTHF) and ethylene glycol (Ti/TiO₂NTEG) medium by different anodic oxidation times and calcination temperatures. Additionally, Pt loaded Ti/TiO₂NTEG photoanodes were also prepared by cyclic voltammetry method for different cycles and the optimum loaded Pt amount was determined for the most active Ti/TiO₂NTEG photoanode. These photoanodes were characterized by using XRD, SEM-EDX, and photocurrent methods. XRD studies showed that almost all TiO₂'s are in anatase phase. SEM analyses show that nanotubes and Pt nanoparticles on nanotube surface dispersed almost homogeneously. The longest nanotubes were obtained in the ethylene glycol medium and the nanotube length increased by increasing applied anodic oxidation time. In addition, it was found a linear correlation between nanotube length and XRD peak intensity. Moreover SEM-EDX and XRD analyses evidence that Pt nanoparticles on nanotube surface are in cubic structure. Additionally, photocurrent values of Ti/TiO₂NTEG photoanode are higher than that of Ti/TiO₂NTHF. By increasing loaded Pt amount on Ti/TiO₂NTEG photoanode, photocurrent values decrease linearly.

The first photoelectrocatalytic degradation of paraquat and diquat, most commonly used polar pesticides, were performed by the prepared photoanodes. The pesticides were completely degraded (100% conversion) for 3h reaction time. Moreover, electrocatalytic and photocatalytic degradation of the pesticides were also investigated for comparison,

however lower activities were observed. Especially almost no activity (1% conversion) was obtained for electrocatalytic degradation of pesticides. These results are evidence that the photoanodes show a synergy for PEC activity. In addition, activity results show that photoelectrocatalytic and photocatalytic degradation of diquat is faster than that of paraquat.

The highest photoelectrocatalytic degradation activity was obtained by using nanotube structured TiO₂, prepared in ethylene glycol medium by anodic oxidation for 3 hours and calcinated at 500 °C and then Pt loaded with 4 cycles (Ti/TiO₂NTEG-3h-500-Pt-4d).

2018, xii + 77 pages

Keywords: Photoelectrocatalysis, TiO₂ nanotube, Pt doping, paraquat, diquat, polar pesticide, nanoparticles, degradation.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu çalışmanın hazırlanma sürecinin her aşamasında engin bilgilerini ve zamanını benden esirgemeyerek her fırsatta çalışmamla yakından ilgilenen, ilgi ve desteğini esirgemeyen, kıymetli tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve paylaşımları ile çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren sayın hocam Doç. Dr. Levent ÖZCAN'a,

Çalışmalarım boyunca teorik ve pratik bilgisi ile bana yol gösteren, laboratuvar uygulamalarının her aşamasında beni yönlendiren, kıymetli bilgilerinden yararlanma imkânı veren, yardımcı ve içten önerileriyle desteğini her daim yanımda hissettiğim, sayın hocam Doç. Dr. Sedat YURDAKAL'a,

Bu tez çalışmasını 16.KARİYER.172 numaralı proje ile destekleyen Afyon Kocatepe Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimine,

Çalışmalarım boyunca laboratuvar imkânlarından faydalanmamı sağlayan Kimya Bölüm Başkanı sayın hocam Prof. Dr. İbrahim EROL'a

Bu tezde jüri üyesi olma nezaketini gösteren, tezin incelenerek hataların düzeltilmesinde değerli vakitlerini harcayan sayın hocam Doç. Dr. Ali ÖZCAN'na,

XRD analizleri için Öğr.Görevlisi Hakan ŞAHİN'e (TUAM, Afyon Kocatepe Üniversitesi) ve SEM analizleri için Öğr.Görevlisi Erhan KARACA'ya (İLTEM, Dumlupınar Üniversitesi)

Eğitim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen değerli aileme,

Bu tez çalışması sırasında sabrını ve anlayışını esirgemeyen kıymetli eşim Betül MUTLU'ya ve biricik oğlum Tuna Ege'ye

Yürekten teşekkürlerimi sunarım.

Turan MUTLU
AFYONKARAHİSAR, 2018

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
RESİMLER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	3
2.1 Fotokatalizin Temel Prensipleri.....	3
2.2 Fotoelektrokatalizin Temel Prensipleri.....	4
2.3 FEK için Deney Koşulları.....	6
2.3.1 Fotokatalizör.....	7
2.3.1.1 TiO ₂	7
2.3.1.2 WO ₃	8
2.3.1.3 ZnO	8
2.3.1.4 Diğer Yarıiletkenler	8
2.3.1.5 Modifiye Edilmiş TiO ₂	9
2.3.2 Nanotüp Yapılı TiO ₂ Seztezlenmesi.....	10
2.3.2.1 Nanotüp Yapılı TiO ₂ 'nin Elektrokimyasal Anodik Oksidasyonu	10
2.3.3 Nanotüp Yapılı TiO ₂ 'ye Etki Eden Faktörler.....	13
2.3.3.1 Elektrolit ve pH.....	13
2.3.3.2 Anotlama Oksidasyon Gerilimi ve Zamanı	14
2.3.3.3 Sıcaklık ve Florür Konsantrasyonu.....	15
2.3.4 Nanotüp Yapılı TiO ₂ 'nin Büyüme Mekanizması	16
2.4 Nanotüp Yapılı TiO ₂ 'nin Modifikasyonu	18
2.4.1 Isıl İşlem	20
2.4.2 Metal ve Ametal Elementler ile Katkılamak	25
2.4.3 Soy Metal Parçacıkları ile Katkılama.....	26

2.4.4 Yarı İletken Bileşikler ile Modifikasyon	27
3. MATERYAL ve METOT	28
3.1 Kullanılan Kimyasallar	28
3.2 Fotoanotların Hazırlanması.....	28
3.2.1 Termal Yükseltgenme ile Fotoanotların Hazırlanması (Ti/TiO ₂ -X)	29
3.2.2 HF Çözeltisinde Anodik Yükseltgenme ile Nanotüp Yapılı TiO ₂ Fotoanotların Hazırlanması	29
3.2.3 Etilen Glikol Çözeltisinde Anodik Yükseltgenme ile Nanotüp Yapısında TiO ₂ Hazırlanması	31
3.2.4 Nanotüp Yapılı TiO ₂ Yüzeyine Pt Nanoparçacıklar Katkılanması	32
3.3 Karakterizasyon	33
3.4 Fotoelektrolitik Deney Sistemi.....	34
3.5 Analitik Teknikler	35
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	36
4.1 Fotoanotların Karakterizasyonu	36
4.2 Fotoelektrokatalitik Aktivite	52
4.2.1 Termal Yükseltgenme ve HF Ortamında Anodik Yükseltgenme ile Nanotüp Yapısında Elde Edilen Fotoanotların Performansları	52
4.2.2 Etilen Glikol Elektrolitte Anodik Yükseltgenme ile Nanotüp Yapısında Elde Edilen Fotoanotların Performansları	53
4.2.3 Pt katkılı Ti/TiO ₂ NTEG-3h-500 Fotoanotların Performansları	57
5. SONUÇLAR.....	60
6. KAYNAKLAR.....	64
ÖZGEÇMİŞ.....	75
EKLER	77

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

h	Boşluk
Da	Dalton
e	Elektron
g	Gram
kg	Kilogram
m/z	Kütle/Yük
L	Litre
µg	Mikrogram
µL	Mikrolitre
Ma	Miliamper
mL	Mililitre
mM	Milimolar
ppm	Milyonda bir
M	Molar
°C	Santigrat
V	Volt
W	Watt

Kısaltmalar

DB	Değerlik bandı
DK	Dikuat
DV	Dönüşümlü voltametri
EK	Elektrokatalitik
EI	Elektron iyonlaştırma
eV	Elektron volt
EG	Etilen glikol
FEK	Fotoelektrokatalitik
FK	Fotokatalitik
VIS	Görünür
İB	İletkenlik bandı
KNT	Karbon nanotüp
UV	Morötesi
NT	Nanotüp
NTD	Nanotüp dizileri
PK	Parakuat
ROT	Reaktif oksijen türleri
SEM-EDX	Taramalı elektron mikroskobu- enerji yayımlı x-ışını
TiO ₂	Titanyum dioksit
TOK	Toplam organik karbon
Yİ	Yarıiletken
YPR	Yüzey plazmon rezonans
XRD	X ışını kristalografisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

- Şekil 1.1** Parakuat (solda) ve dikuatın (sağda) kimyasal yapısı.1
- Şekil 2.1** TiO₂ fotokatalizörün kullanıldığı fotoelektrokimyasal işlem mekanizması6
- Şekil 2.2** 2001-2016 yılları arasında çevre uygulamalarında kullanılan metal oksit fotokatalizörler ile yapılan yayın sayılarının karşılaştırılması.....7
- Şekil 2.3** (A) Birinci nesil; HF elektrolitinde elde edilmiş, (B) İkinci nesil; Na₂SO₄/NaF elektrolitinde elde edilmiş, (C) Üçüncü nesil; az miktar su içeren etilen glikol/florür elektrolitinde elde edilmiş, (D) Dördüncü nesil; F⁻ içermeyen elektrolitte elde edilmiş, (E) Beşinci nesil; az miktar su içeren etilen glikol/florür elektrolitinde iki basamaklı olarak elde edilmiş ve (F) Beşinci nesil; az bir miktar su içeren etilen glikol/florür elektrolitinde üç basamaklı olarak elde edilmiş12
- Şekil 2.4** Ağırlıkça %5 NH₄F içeren etilen glikol (A,B) ve ilave anodizasyonlu ağırlıkça %5 H₃PO₄ içeren etilen glikolde (C,D) hazırlanan TiO₂ NTD ait üstten bakış (solda) ve yan kesit (sağda) SEM görüntüleri.....13
- Şekil 2.5** F⁻ bazlı etilen glikol elektrolitinde TiO₂ nanotüp dizilerinin tabaka kalınlığı ve çapı ile uygulanan potansiyel (0-50V) arasında ki doğrusal ilişki15
- Şekil 2.6** (A) ve (B) tipik Ti anodizasyonunun şematik gösterimi. (C) Florürlü ve florürsüz elektrolitte tipik akım-zaman (j-t). (D) farklı morfolojik evrelerde TiO₂ morfolojisinin değerlendirilmesi.17
- Şekil 2.7** (A) Saf TiO₂'nin şematik enerji şeması ve elektron-boşluk ayrımı/transferi, (B) metal ile ilgili modifikasyonu, (C) ametal, (D) yarıiletkenler.20
- Şekil 2.8** TiO₂'nin anataz, rutil ve brukit faz yapıları.20
- Şekil 2.9** Nanotüp yapılı TiO₂'nin sıcaklık uygulanmamış (WHT) ve 0.5 saat süre için farklı sıcaklıklardaki (şekilde gösterilmektedir) XRD leri.....22
- Şekil 2.10** Atmosferik ortamda 2,5 saat sürede farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş nanotüp yapılı TiO₂ için 2 noktalı iletkenlik ölçümleri.....23
- Şekil 2.11** (A) F⁻ bazlı Na₂SO₄ elektroliti içinde elektrokimyasal anodizasyon ile elde edilmiş nanotüp yapılı TiO₂'nin SEM görüntüsü ve farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanmış nanotüp yapılı TiO₂ (B) 400 °C, (C) 500 °C, (D) 550 °C, (E) 600 °C ve (F) 700 °C.24
- Şekil 3.1** Ti/TiO₂NTEG-3h-500 elektroduna dönüşümlü voltametrik olarak 4 döngüde Pt katkılamaaya ait voltamogramlar; siyah 1. Döngü, yeşil 2. Döngü, kırmızı 3. Döngü ve mavi 4. Döngü.....33
- Şekil 4.1** Ti levha, Ti/TiO₂NTEG-3h-450, Ti/TiO₂NTEG-3h-500-Pt-25d, Ti/TiO₂NTEG-3h-550, elektrotların XRD'leri.....37
- Şekil 4.2** Ti levha, Ti/TiO₂NTEG-1h-500, Ti/TiO₂NTEG-3h-500-Pt-25d, Ti/TiO₂NTEG-6h-500 ve Ti/TiO₂NTHF-6h-500 elektrotların XRD'leri.....39

Şekil 4.3	Ti/TiO ₂ -500 fotoanodunun SEM görüntüsü. Büyütme: 50000 (a) ve 100000 (b).....	40
Şekil 4.4	a) Ti/TiO ₂ NTHF-1h-amorf, b) Ti/TiO ₂ NTHF-1h-500 ve c) Ti/TiO ₂ NTHF-6h-650 fotoanotlarının SEM görüntüleri.....	41
Şekil 4.5	Ti/TiO ₂ NTEG-1h-500 anodunun SEM görüntüleri. Büyütme: 50000 (a) ve 100000 (b).....	42
Şekil 4.6	Ti/TiO ₂ NTEG-2h-500 anodunun SEM görüntüleri. Büyütme oranı 50000 (a), 150000 (b), 250000 (c) ve yan kesit görüntüsü (d).....	43
Şekil 4.7	Ti/TiO ₂ NTEG-4h-500 anodunun SEM görüntüsü.....	44
Şekil 4.8	Ti/TiO ₂ NTEG-6h-500 anodunun SEM görüntüsü.....	46
Şekil 4.9	Ti/TiO ₂ NTEG-3h-500 (a ve b) ve Ti/TiO ₂ NTEG-3h-500-Pt-4d (c ve d) fotoanotlarının SEM görüntüleri.....	47
Şekil 4.10	Ti/TiO ₂ NTEG-3h-500-Pt-25d anodunun SEM görüntüsü.....	49
Şekil 4.11	Ti/TiO ₂ NTEG-3h-500 elektrotlarına CV yöntemle Pt katkılıandığında fotoakım değerleri.....	50
Şekil 4.12	Farklı yöntemlerle üretilen fotoanotlar için parakuatın FEK bozundurma ortamında elde edilen fotoakı değerleri.....	51
Şekil 4.13	Farklı gerilim değerlerinde parakuatın 1 ve 3 saat için dönüşüm değerleri.....	53
Şekil 4.14	Ti/TiO ₂ NTEG-6h-500 fotoanodu ile parakuatın 1V gerilim uygulanarak FEK (■), FK (●) ve EK (▲) deney sonuçları.....	55
Şekil 4.15	Ti/TiO ₂ -500 (—), Ti/TiO ₂ NTHF-1h-500 (●), Ti/TiO ₂ NTEG-1h-500 (▲), Ti/TiO ₂ NTEG-3h-500 (■) ve Ti/TiO ₂ NTEG-6h-500 (◆) fotoanotları ile parakuatın 1V gerilim uygulanarak FEK deney sonuçları.....	56
Şekil 4.16	Ti/TiO ₂ NTEG-3h-500 fotoanodu ile parakuatın (37,4 µM) 1V gerilim altında FEK bozundurulmasında farklı zamanlarda reaksiyon ortamından alınan numunelerin spektrumları.....	57
Şekil 4.17	Dikuatın 1V gerilim uygulanarak Ti/TiO ₂ NTEG-3h-500-Pt-4d ile FEK (■), Ti/TiO ₂ NTEG-3h-500 ile FEK (●), Ti/TiO ₂ NTEG-3h-500-Pt-4d ile FK (◆) Ti/TiO ₂ NTEG-3h-500-Pt-4d ile EK (▲) bozundurulması.....	59

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Farklı elektrolit ortamlarında sentezlenen çeşitli TiO ₂ nanotüp nesillerinin ayrıntılı özeti.....	11
Çizelge 2.2 İlgili amaçlar için çeşitli modifikasyon stratejileri.....	19
Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasallar, üretici firma ve saflık yüzdeleri.....	28
Çizelge 4.1 Hazırlanan anotların kristal fazları, pik (101) alanları ve birincil parçacık boyutları.....	39
Çizelge 4.2 Fotoanotların duvar kalınlıkları, iç çapları ve tüp uzunlukları.....	41
Çizelge 4.3 Ti/TiO ₂ 500 ve Ti/TiO ₂ NTHF-1h-Y fotoanotlar için parakuata ait bozundurma deneyleri sonuçları. [parakuat]: 37,4 µM, gerilim: 1,0 V.....	52
Çizelge 4.4 Ti/TiO ₂ NTEG-Xh-500 elektrotlara ait FEK parakuat bozundurma deneyi sonuçları. [parakuat]: 37,4 µM, gerilim:1,0V.....	54
Çizelge 4.5 Farklı döngü sayıları ile Pt katkılanmış Ti/TiO ₂ NTEG-3h-500-Pt-xd elektrotlara ait FEK parakuat bozundurma deneyi sonuçları. [pakuat]: 37,4 µM, gerilim: 1,0 V.....	58
Çizelge 4.6 Ti/TiO ₂ NTEG-3h-500-4d elektrotlara ait FEK dikuat bozundurma sonuçları. [dikuat]: 37,4 µM, gerilim: 1,0 V.....	58

RESİMLER DİZİNİ

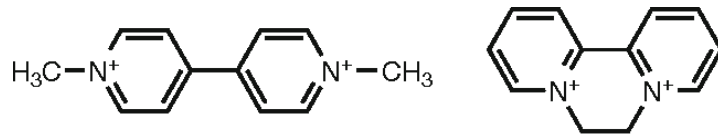
Sayfa

Resim 3.1	Deneysel çalışmalarda kullanılan Ti/TiO ₂ -X çalışma elektrotları.....	29
Resim 3.2	Anodik yükseltgenme için kullanılan deney düzeneği.....	30
Resim 3.3	Deneysel çalışmalarda kullanılan Ti/TiO ₂ NTHF-Xh-Y çalışma elektrotları	31
Resim 3.4	Deneysel çalışmalarda kullanılan Ti/TiO ₂ NTEG-Xh-Y çalışma elektrotları	31
Resim 3.5	DV yöntemi ile Pt nano parçacıklarının katkılanması.....	32
Resim 3.6	UV ışığının kapalı (üst sol) ve açık (üst sağ) olduğu durumlarda fotoelektrokatalitik deney düzeneği ve bilgisayar kontrollü FEK deney düzeneğinin tamamı (alt). Sağ altta ise UV lambanın spektrumunu göstermektedir.....	35

1. GİRİŞ

Organik kirleticiler ve birçok farklı kaynaklar (herbisit, pestisit, farmasötik ve bakım ürünleri) tarafından oluşturulan su kirliliği büyük bir problemdir. Bazı organik bileşikler hidrofobik özelliğinden dolayı yağ veya belirli ortamlarda birikmektedir. Sonuç olarak bu kirleticilerin çevredeki kararlılığı önemli halk sağlığı problemi oluşturduğundan bunların ortadan kaldırılması için büyük bir çaba harcanmaktadır (Marien *et al.* 2016). Son yıllarda pestisitlerin üretimi ve uygulamasında değişiklikler olmuştur. Polar ve daha kolay parçalanan pestisitler polar olmayan ve dayanıklı olanların yerini almıştır (Kowal *et al.* 2009).

Polar pestisitlerden parakuat (1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinyum diklorit) ve dikuat (1,1'-etilen-2,2'-bipiridinyum dibromit) piridilyum herbisitler olup dünya genelinde geniş ölçüde kullanılmaktadır. Şekil 1.1'de kimyasal yapıları görülen her iki bileşik yüksek polariteye sahip olup suda çözünürlükleri oldukça yüksektir. Suda parakuat (PK) 620 g/L ve dikuat (DK) 700 g/L çözünürlüğe sahiptir. Parakuat Avrupa Birliği tarafından yasaklanmış bir madde olmasına rağmen doksana yakın ülkede halen kullanılmaktadır. PK ve DK'nın yüksek zehirliliği insan sağlığına ve çevreye ciddi zarar vermektedir. Bundan dolayı çevreye olan kirliliğinin önüne geçmek için parakuatın bozundurulması gerekmektedir (Zahedi *et al.* 2015). Dikuat ise seçici olmayan bir herbisittir ve yabancı ot kontrolünde kullanılmaktadır (Pizzutti *et al.* 2016).



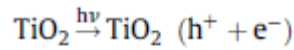
Şekil 1.1 Parakuat (solda) ve dikuatın (sağda) kimyasal yapısı.

Herbisit, pestisit v.b. kirletici kullanımından kaynaklanan kirliliklerin temizlenmesi dünya genelinde önemli bir konudur. Klor, hidrojen peroksit, ozon gibi yükseltgenlerin kullanıldığı kimyasal yükseltgenme yöntemi su kirleticilerinin toplam mineralizasyonunu nadiren sağlamaktadır. Biyolojik yükseltgenme oldukça ekonomik ve uygulanabilir olmasına rağmen sudaki zehirli ve ısıya dayanıklı kirleticilerin varlığı bu yöntemi birçok durumda uygulanamaz kılmaktadır. Geleneksel metotlar olan ultrafiltrasyon ve aktif karbon ile adsorpsiyon teknikleri ile dayanıklı organik bileşikler uzaklaştırılmaktadır.

Ancak bu yöntemlerin ana sakıncası kirleticilerin parçalanmadan bir fazdan diğer faza geçmeleridir (Daghrir *et al.* 2012).

Organik bileşiklerin fotokatalitik, elektrokatalitik veya fotoelektrokatalitik olarak bozundurulması işlemlerinde ilave kimyasal madde kullanılmaması veya en az düzeyde olması bu yöntemleri alternatif kılmakta ve bu nedenle yeşil teknoloji olarak tanımlanmaktadır (Suhadolnik *et al.* 2016). Nispeten yüksek fotokatalitik aktivitesi, biyolojik ve kimyasal kararlılığı, düşük maliyeti, zehirsiz oluşu ve uzun ömürlü olmasından dolayı TiO₂ fotokatalizör olarak yaygın kullanıma sahiptir (Fujishima 1999, Shifu *et al.* 2004). Fotokatalitik işlemler UV altında fotokatalizör olarak yarı-iletken kullanan yaygın bir yöntem olmasına rağmen, düşük fotonik veriminden dolayı dayanıklı organik bileşiklerin oksidasyonunda kullanımı kısıtlı olmaktadır (Daghrir *et al.* 2012).

Fotoelektrokataliz, zehirli çevre kirleticilerine karşı başarıyla uygulanan gelişmekte olan bir teknolojidir. Morötesi veya yakın UV ışığına maruz bırakıldığında zehirli organik türlerin indirgenmesini sağlayan ışık etkisiyle oluşturulmuş boşluk (h⁺) ve elektron (e⁻) aşağıdaki formüle göre oluşur (Jia *et al.* 2016).



Bu e⁻ ve h⁺ çifti yarıiletken yüzeye adsorbe olmuş veya yüzeye yakın türler tarafından yakalanabilir iken bu türler aynı zamanda birleşebilirler ve bundan dolayı istenilen indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarının başlatılma fırsatları kaçırılmış olur. e⁻ ve h⁺ birleşimi yük ayrımı ile giderilebilir ve bu da üzerine ışık düşen TiO₂ elektrotuna potansiyel uygulanarak üstesinden gelinebilir. Oluşan elektriksel alan e⁻'nin karşı elektroda göç etmesini sağlar ve bu sayede e⁻ ve h⁺ çifti ayrılması iyileştirilmiş olur ve çalışma elektrotunda reaksiyon gerçekleşme ihtimali arttırılmış olur. Günümüzde TiO₂ nanotüp dizileri fotoelektrokatalitik çalışmalarda yüksek yüzey alanı, yüksek regülasyon, belirgin kontrol edilebilirliği ve güzel elektron taşıma karakteristiklerinden dolayı sıklıkla kullanılmaktadır (Jia *et al.* 2016).

Bu tez çalışmasında polar pestisitlerden parakuat ve dikuatın fotoelektrokatalitik bozundurulması çalışılmış ve bozundurma verimini arttırmak için nanotüp yapılı TiO₂ fotoanotlar ve bunların Pt katkılanmış formları fotoanot olarak kullanılmıştır.

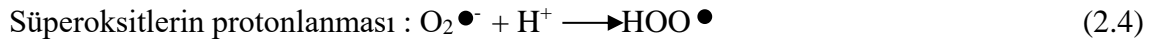
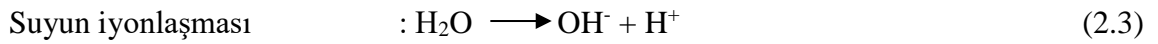
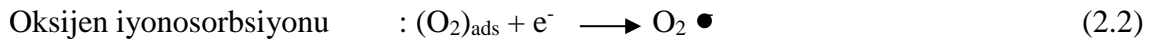
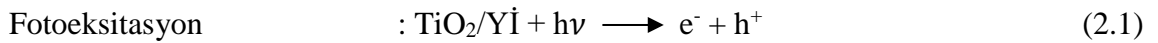
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Fotokatalizin Temel Prensipleri

Heterojen fotokataliz, organik sentez, suyun bölünmesi, fotoindirgeme, hidrojen transferi, O₂18- O₂16 ve döteryum-alkan izotop değişimi, metal değişimi, dezenfeksiyon ve anti-kanser terapisi, su detoksifikasyonu, gazlı kirletici uzaklaştırma vb. pek çok reaksiyonu içeren bir disiplindir. Titanyum dioksit temelli heterojen fotokatalitik oksidasyon hem hava hem de su akıntılarının temizlenmesinde alternatif metot olarak son zamanlarda oldukça dikkat çekmektedir (Gaya *et al.* 2007).

Fotokatalizin altında yatan fotofiziksel ve fotokimyasal prensipler birçok kez literatürde yayınlanmıştır. Vinodgopal ve Kamat'a göre sadece katalizör yüzeyi ile doğrudan temas halinde olan molekül fotokatalitik parçalanmaya uğrar (Gaya *et al.* 2007).

Fotokatalitik reaksiyon, yarıiletken fotokatalizörün (Yİ) dolu değerlik bandından foto-uyarılmış elektronun çıkıp boş iletken bandına geçmesiyle başlar. Absorbe edilen foton enerjisi, $h\nu$, yarıiletken fotokatalizörün bant boşluğuna eşit ya da fazla olarak geride değerlik bandında bir boşluk bırakır. Böylece elektron ve boşluk çifti ($e^- - h^+$) oluşur. Aşağıda ki zincir reaksiyonu yaygın olarak kabul edilmiştir (Gaya *et al.* 2007).



(2.4)'te oluşan hidroksiperoksil radikalinin, O₂'nin fotoboşluğunun ömrünü iki kat uzatmasından dolayı temizleme özelliği vardır (Gaya *et al.* 2007).



Hem yükseltgenme hem de indirgenme foto uyarılmış yarıiletken fotokatalizörün yüzeyinde gerçekleşebilir (Gaya *et al.* 2007).

2.2 Fotoelektrokatalizin Temel Prensipleri

Fotoelektrokataliz (FEK) tekniği, elektrolitik ve fotokatalitik işlemlerin birleşimidir ve elektron-boşluk (e^-_{IB} / h^+_{DB}) çiftinin tekrar birleşmesini geciktirip boşlukların ömrünü uzattığından büyük bir ilgi görmektedir. Fotoelektrokatalizde temel işlem yarıiletkenin tam dolu değerlik bandından (DB) tamamen boş olan iletkenlik bandına (İB) bir elektronun (e^-_{IB}) çıkarılmasıyla pozitif yüklenmiş boşluğun (h^+_{DB}) oluşmasıdır. Bant aralığı kullanılan ışık ile ilişkilidir. Yarıiletken bant boşluğundan (E_{bb}) daha büyük bir enerji ile aydınlatılmaya maruz kalmalıdır ki e^-_{IB} 'nin değerlik bandında iletkenlik bandına uyarılma gerçekleşsin. Işık daha sonra aşağıdaki reaksiyon ile (2.7) e^-_{IB}/h^+_{DB} çiftinin oluşmasını sağlayacaktır (Brillas and Martinez-Huitle 2015, Daghrir *et al.* 2012, Fujishima *et al.* 2008, Meng *et al.* 2015).



Foto oluşturulmuş h^+_{DB} güçlü bir oksitleyici tür iken e^-_{CB} potansiyel bir indirgeyicidir. Organik kirleticiler, foto oluşturulmuş h^+_{DB} ile tüm minarelerine yükseltgenir. Aynı zamanda reaksiyon (2.8)'de h^+_{DB} 'nin adsorbe olmuş su ile güçlü $OH\bullet$ oksidanı oluşturarak organik kirleticilerin parçalanması önerilmesine rağmen h^+_{DB} 'den serbest hidroksil radikali oluşmasına dair açık deliller bulunmamaktadır. e^-_{IB} adsorbe olmuş O_2 ile reaksiyona girerek reaksiyon (2.9)'da süperoksit radikali ($O_2\bullet^-$) oluşturabilir (Segura *et al.* 2017).



H_2O_2 ve hidroksiperoksil $HO_2\bullet$ gibi diğer zayıf reaktif oksijen türleri (ROT) reaksiyon (2.10) ve (2.11)'a göre oluşur (Segura *et al.* 2017).



Buna rağmen uyarılmış e^-_{IB} , uyarıldığı seviyede kararsız bir türdür ve kararlı hale reaksiyon (2.12) veya (2.13) ile dönme eğilimindedir (Daghrir *et al.* 2012, Fujishima *et al.* 2008, Meng *et al.* 2015).



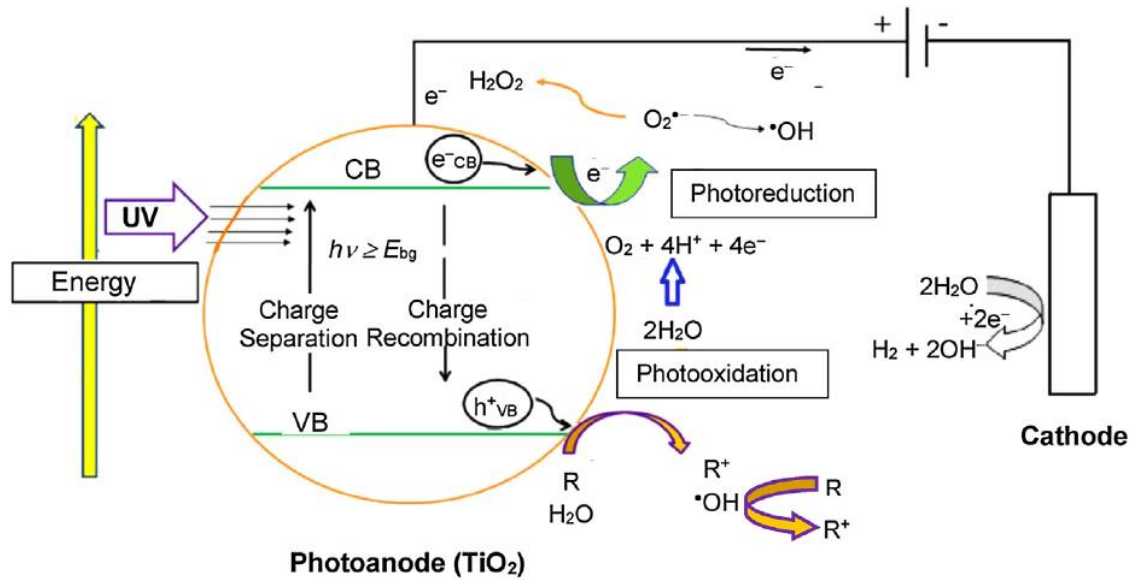
Son reaksiyon, klasik fotokatalizde adsorbe olmuş fotonların etkin kullanılması için ana sakıncayı göstermektedir. Bu teknik ile atık suda organik maddelerin parçalanmasını arttırmak için yüksek spesifik alanlı nanoparçacık yapısında fotokatalizör kullanılmaktadır (Segura *et al.* 2017).

FEK işlemin, Fujishima ve Honda (1972) tarafından ilk defa suyun parçalanması için tarif edilmiş ve 1980'lerin başında elektrokimyasal bakış açısı ile Brockis vd. (1984) tarafından analiz edilmiştir. Kullanılan sistem sabit potansiyel uygulanmış (E_{anot}) ve ışığa maruz kalmış ince-film aktif fotoanot içeren elektrolitik bir sistemdir. Harici elektrik devresi tarafından ışık etkili e^-_{IB} 'nin ekstrakte olması sağlanır bu sayede (2.7)-(2.11) reaksiyonları engellendiği için e^-_{IB} / h^+_{DB} çiftinin etkin bir şekilde ayrılması sağlanmış olur. Yüklerin tekrar birleşiminin engellenmesi, reaksiyon (2.5) ile elde edilen boşluk miktarının artması ile anodun fotokatalitik etkisinin yükselmesine ve aynı zamanda klasik fotokatalitik işleme göre organik oksidasyonun ivmelenmesini sağlar. Boşlukların ömrünün artması ile foto anot yüzeyine adsorbe olmuş organik kirleticilerin ya doğrudan yükseltgenmesi ya da dolaylı olarak reaksiyon (2.6) da oluşan hidroksil radikali ($OH\bullet$) ile zarar verme imkânı artmaktadır. FEK yöntemde fotokatalizör kullanımından sonra kolayca geri kazanılabilir ve tekrar kullanılabilir (Segura *et al.* 2017).

Fotoelektrokatalitik yöntemde yaygın olarak kullanılan yarıiletken fotokatalizör, düşük maliyeti, düşük toksisitesi, yüksek kararlılığı ve 3,2 eV luk geniş band aralığı ile aktif fotoanot olarak kullanılan TiO_2 'nin anataz kristal formudur. Şekil 2.1 TiO_2 gibi n-tip yarıiletkenin kullanıldığı işlemin mekanizmasını göstermektedir. TiO_2 nin E_{bb} 'sinden daha büyük $h\nu$ uygulanarak ($h\nu > E_{bb}$) UV ışığı ile e^-_{IB} / h^+_{DB} çifti oluşturulmuştur. Foto oluşturulmuş elektronlar harici devreyi fotoanottan katota potansiyel gradientten dolayı

takip eder. Dolayısıyla boşluklar doğrudan organik türlere (R) saldırabilir ve/veya suyun oksidasyonu sonucu yüksek miktarda OH• oluşabilir (Daghrir *et al.* 2012).

Bu durum e^-_{IB} 'nin O_2 'ni foto indirgenmesi ile oluşan ROT türlere göre çok daha büyük ölçüdedir. Çünkü çoğu elektron fotoanottan katoda gitmiştir. Şekil 2.1'de görüldüğü üzere, tipik bir katot suyun H_2 'ne indirgenmesini içermektedir (Segura *et al.* 2017).



Şekil 2.1 TiO₂ fotokatalizörün kullanıldığı fotoelektrokimyasal işlem mekanizması (Daghrir *et al.* 2012).

2.3 FEK için Deney Koşulları

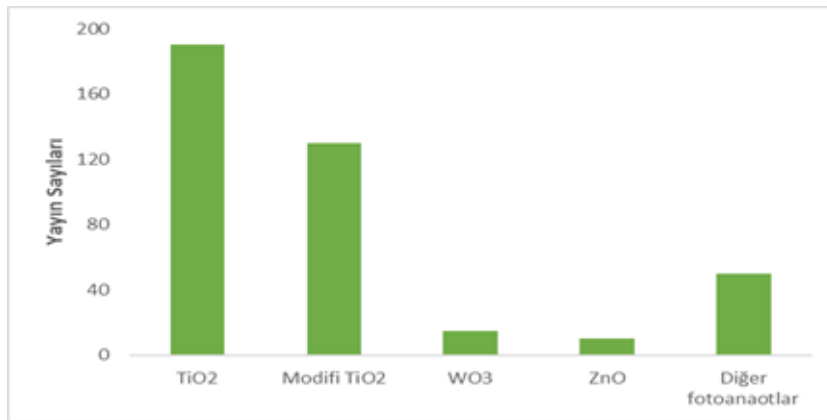
Atık sularda organik kirleticilerin FEK parçalanmasıyla ilgili çok sayıda makale, birbirini sıralı olarak takip eden ve belli adımları içeren deneysel bir çalışma içermektedir. Öncelikle, kirletici ve fotokatalizör seçilir. Fotoaktif madde ticari olarak bulunamadığından bunun sentezi ve karakterizasyonu daha sonra tarif edilir. Son olarak, işlem performansını belirlenmesi için kullanılan FEK sistemi detaylandırılır ve parçalanma sonuçları seçilen işlemlere ait değişkenlerin bir fonksiyonu olarak rapor edilir. Bu bölüm tüm deneysel koşullara genel bir bakış vermektedir ki bu FEK işlemin potansiyel uygulamalarını anlamak için önemlidir (Segura *et al.* 2017).

2.3.1 Fotokatalizör

Organik kirleticilerin zararsızlaştırılmasında FEK etkinlik, fotoanot olarak seçilen yarıiletken ile doğrudan ilişkilidir. Genel olarak bunlar, ışık altında elektron/boşluk çifti oluşturan tam dolu DB ve boş İB arasında E_{bb} 'ye sahip metal oksitlerdir. Atık su uygulamalarında kullanılan farklı materyaller aşağıda tanımlanmıştır (Segura *et al.* 2017).

2.3.1.1 TiO_2

Şekil 2.2'de görüldüğü üzere çevre uygulamalarında en fazla kullanılan metal oksit TiO_2 fotokatalizörüdür. TiO_2 bir n-tip yarıiletken olup rutil, anataz ve brokit olmak üzere üç ana kristal yapısı bulunmaktadır. Rutil faz termodinamik olarak en kararlısı iken anataz yarı kararlılıkta ve brokit fazı ise 600-800 °C altında en kararlı faz olan rutile dönüştürülebilir (Huang *et al.* 1997, Leng *et al.* 2003). TiO_2 'nin E_{bb} değeri 3,0 eV'un biraz üzerindedir. Kristal fazlar arasında küçük farklılıklar bulunmaktadır ki rutil 3,02 eV, anataz 3,23 eV ve brokit 3,14 eV tur (Di Paola *et al.* 2013). Anataz fazı en büyük E_{bb} değeri ile UV ışık altında fotokatalizörün en aktif fazıdır (Zhang *et al.* 2010a). Bu durum anataz kristal yapının uzaysal yük ayrımı sağlaması ve foto-oluşturulmuş yük taşıyıcıların (e^-_{IB} ve h^+_{DB}) ömürlerinin uzatılmasıyla kanıtlanmıştır (Di Paola *et al.* 2013). Bu durum FEK ortamda farklılık göstermektedir. FEK ortamda harici elektrik devresi kullanıldığından foto-oluşturulmuş elektronlar ortamdan uzaklaştırılır ve farklı fazların performansları benzerlik göstermektedir (Daghrir *et al.* 2012).



Şekil 2.2 2001-2016 yılları arasında çevre uygulamalarında kullanılan metal oksit fotokatalizörlerle yapılan yayın sayılarının karşılaştırılması (Segura *et al.* 2017).

2.3.1.2 WO₃

WO₃, TiO₂ gibi bir diğler n-tip yarı iletkenidir. WO₃'in kristal yapısı sıcaklığa dayanıklı olup en yaygın fazı 17-330 °C aralığındaki monoklinik fazdır. Tungsten(VI) oksitin bant aralığı enerjisi (E_{bb}) yaklaşık olarak 2,5-2,7 eV'tur. Bu değler TiO₂'den daha düşüktür bundan dolayı daha kolay elektron-boşluk çifti oluşturur ve WO₃ görünür ışık altında daha iyi performans sağlar (Xu *et al.* 2013). Bu materyalin ana dezavantajı TiO₂ kadar zararsız olmayıp, tehlikeli, zehirli ve tahriş edici bir metal oksit olmasıdır. Atıksu temizliğinde WO₃'in fotoanot olarak ilk kullanımını Hepel ve Luo (2001) tarafından azo-boyalar üzerine rapor edilmiştir. Şekil 2.2'de görüldüğü üzere farklı kirleticiler ile ilgili belli sayıda makale olması WO₃'in kullanılma ihtimalini genişletmektedir (Segura *et al.* 2017).

2.3.1.3 ZnO

ZnO doğada yaygın olarak bulunmaktadır ve diğler foto katalizörlere göre daha ucuzdur. Canlı varlıkların sağlığı üzerindeki zararsız karakteri aynı zamanda bu materyali çevre dostu olarak algılatmaktadır. ZnO için, altıgen wurtzite ve kübik Zn-blende olmak üzere iki kristalik yapı mümkündür. Wurtzite oda koşullarında termodinamiksel olarak daha kararlıdır. Bant boşluğu enerjisi 3,4 eV olup, yüksek elektrokimyasal kararlılığı ile normal güneş ışığı altında kullanılabilir (Janotti and Van de Walle 2009). ZnO ince filmleri şeffaftır ve bu ışığın materyale nüfuz etmesini ve bundan dolayı reaksiyon 1 deki elektron-boşluk çiftinin foto oluşumunu artırır. FEK çalışmalarda foto anot olarak ZnO içerikli yayın sayısı oldukça sınırlı olmasına rağmen, Li vd. (2013) tarafından ZnO'in TiO₂'den bile daha iyi performans gösterebileceği raporlanmış ve bundan dolayı ZnO, atık su arıtımı üzerine FEK uygulamalarda alternatif bir fonksiyonel materyal olabilmektedir (Segura *et al.* 2017).

2.3.1.4 Diğler Yarı İletkenler

Solar spektrumdan elektron/boşluk çifti uyarmak için daha fazla enerji absorblama kabiliyetli, elektrik akımına karşı yüksek kararlılıkta, ucuz ve etkili bir FEK amaçlı foto anot materyali olarak birçok saf metal oksit yarı iletkenleri kontrol edilmiştir. Buna

rağmen bu tür materyallerin performansı klasik TiO_2 ile kolaylıkla karşılaştırılmamaktadır (Segura *et al.* 2017).

Düşük maliyeti, kimyasal kararlılığı ve yüksek ışık absorpsiyonu ile hematit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bu tür alternatif adaylardan bir tanesidir. Düşük $E_{bg}=2,2$ eV değeri görünür ışıkta doğrudan uygulama imkânı vermektedir (Mahadik *et al.* 2013). Bir diğer umut verici katalizör ise düşük maliyeti, geniş yüzeyi, elektrokimyasal kararlılığı, zararsız karakteri ve düşük bant enerjisine sahip olan ($E_{bg}=1,3$ eV) MnO 'dur. MnO 'nun polianilinle birleşmesi ile FEK özelliğinde gelişme olmuştur. Bunun nedeni ise bant enerjisi 2,8 eV olan polianilin ile etkileşmesi sayesinde elektron-boşluk birleşimi reaksiyonunu azaltmasıdır (Yu *et al.* 2010). Diğer taraftan, kimyasal ve termal olarak dayanıklı olmasına rağmen, SnO_2 'in 3,5-3,8 eV'luk geniş bant enerjisi nedeniyle fotokatalizör olarak kullanılması zordur. Saf ve iletken olmayan SnO_2 , kolayca Sb ile katkılanarak iletkenliğinde önemli ölçüde artış sağlanmasına rağmen Sb- SnO_2 materyali fotokatalizör olarak kullanılmış ve uygulanan akım üzerine kısa yarı-ömürlü düşük elektrokimyasal kararlılık gösterdiği tespit edilmiştir (Fan *et al.* 2009).

2.3.1.5 Modifiye Edilmiş TiO_2

Bir katalizörün FEK performansı aşağıdaki ana faktörlere bağlıdır (Segura *et al.* 2017):

- i. Işık absorpsiyon özelliği
- ii. Foto-oluşturulmuş elektron ve boşluk tarafından yüzeyde indirgenme ve yükseltgenme hızı
- iii. Bu yüklerin tekrar birleşme hızı

TiO_2 fotokatalizörünün FEK aktivitesini arttırmak için aşağıdaki gibi değişik stratejiler geliştirilmiştir (Segura *et al.* 2017).

- i. TiO_2 nanotüpleri (NTs), nanotüp dizileri (NTAs), nanoçubuk (NBs) yapılarının elde edilmesi
- ii. Cr, Cu, Fe gibi metaller ve B, N (ikinci nesil fotokatalizör) gibi metal olmayan elementler ile katkılama

- iii. Pd, Ag ve Au gibi metallere, SiO₂, WO₃, Fe₃O₄, SnO₂ ve Cu₂O gibi metal oksitlerle, CdS ve Sb₂S₃ gibi metal sülfürlerle ve karbon kumaş, grafen gibi karbon temelli materyaller ile bileşik sentezleme
- iv. TiNbO₅ ve kübik çift-perovskite CaCu₃Ti₄O₁₂ gibi üçüncü nesil yeni titanyum bileşik kullanılması

2.3.2 Nanotüp Yapılı TiO₂ Sentezlenmesi

Titanyum dioksitin 1972 yılında Fujishima ve Honda tarafından bulunmasından bu yana büyük dikkat çekmiş ve kirleticilerin fotokatalitik parçalanmasında, suyun parçalanmasında, süperkapasitörler, sensörler, boya duyarlı güneş hücreleri, biyolojik ve kendi kendini temizleyen malzemeler alanında geniş kullanım alanına sahip olmuştur. Ayrıca 1991'de Iijima ve diğerleri tarafından karbon nanotüplerin (KNT) keşfi ile ilgi büyük oranda bir boyutlu boru şeklindeki nanomalzemelere kaymıştır. TiO₂ bazlı nanotüpler yüksek yüzey alanları, düşük elektron/boşluk geri birleşim enerjisi ve güçlü iyon değişim yeteneğinden dolayı geniş oldukça ilgi çekmektedir. Karbon nanotüplerin aksine TiO₂ nanotüpleri hidrotermal ve elektrokimyasal anodik oksidasyon yöntemleri ile kolayca üretilmektedir (Ge *et al.* 2016).

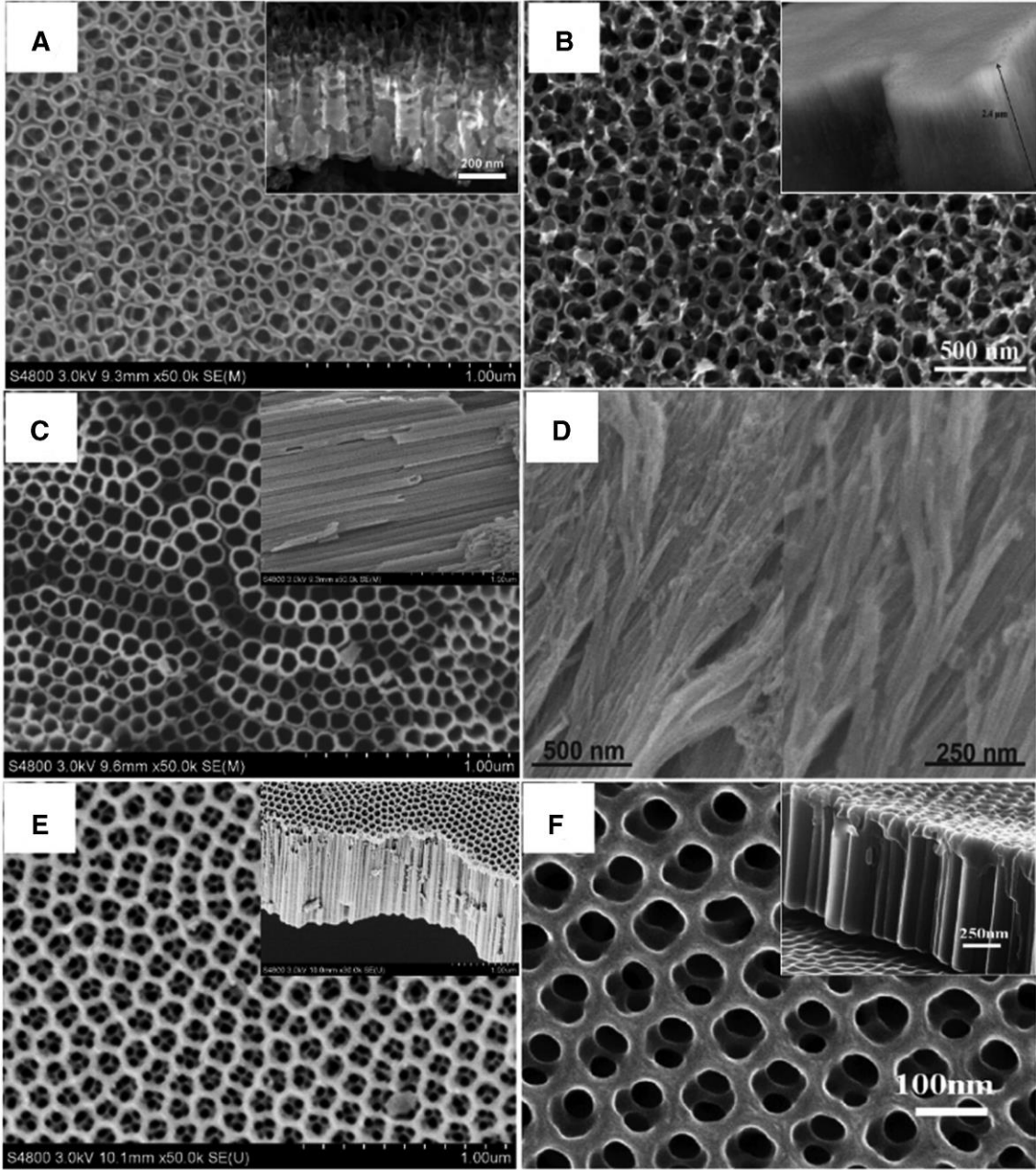
2.3.2.1 Nanotüp Yapılı TiO₂'nin Elektrokimyasal Anodik Oksidasyonu

TiO₂'nin anodik yükseltgenme ile sentezi ilk olarak Assefpourdezfuly vd. (1984) tarafından bazik peroksit ve kromik asit muamelesiyle gerçekleştirilmiştir. Zwilling vd. (1999) ise florür içeren elektrolitte nanogözenekli titanyum dioksitin anodik oksidasyonla eldesini gerçekleştirerek son yirmi yılda bu alanda büyük bir atılım yapılmasına öncülük etmişlerdir. Bu alanda çalışan pek çok araştırmacı yüksek kalitede ve kendi kendine organize olmuş titanyum dioksit nanotüp dizilerinin (TNAs) eldesine yönelik optimum elektrolit ve deney parametrelerini bulmak amacıyla büyük bir çaba sarf etmişlerdir. Gong vd. (2001) oda sıcaklığında H₂O/HF elektroliti içinde Ti levhanın anadizasyonu ile kendi kendine organize olmuş TiO₂ nanotüplerini hazırlamışlardır. Fakat nanotüp boyu bu ilk sentez denemesinde birkaç yüz nanometre ile sınırlı kalmıştır. Birkaç mikrometre boylu ikinci nesil TiO₂ nanotüpleri, Na₂SO₄/NaF veya (NH₄)₂SO₄/NH₄F gibi florür

iyonlarını içeren nötral elektrolit içinde üretilmiştir (Macak *et al.* 2005, Yasuda and Schumuki 2007). Anodizasyon işlemi süresince akım dalgalanmasından dolayı elde edilen nanotüp yapıları TiO_2 duvarlarında dalgalanmalar ve halkalar gözlenmiştir. İlerleyen çalışmalarda, florür içeren formamid, dimetilsülfoksit, etilen glikol veya dietilen glikol gibi organik elektrolitler içerisinde anodizasyon yapılarak pürüzsüz ve yaklaşık yüzlerce mikrometre uzunluğunda daha uzun üçüncü nesil nanotüp yapıları TiO_2 üretilmiştir (Paulose *et al.* 2007, Yoriya and Grimes 2010). HClO_4 gibi florür içermeyen dördüncü nesil materyal olarak kabul edilen elektrolitler içerisinde nanotüp yapıları TiO_2 üretilmesine yönelik bazı çalışmalar da bulunmaktadır (Umebayashi *et al.* 2007, Richter *et al.* 2007). İyi düzenlenmiş nanotüp yapıları TiO_2 elde etmek için, beşinci nesil materyaller olarak gösterilen çok basamaklı yaklaşım üzerinden yakın paketlenmiş altıgen nanotüp düzenlenmesini geliştirmiştir (Macak *et al.* 2007, Shin and Lee 2008). Her bir nesle ait işlem bilgileri Çizelge 2.1 de ve bu işlemlerle elde edilen nanotüplerin SEM görüntüleri ise Şekil 2.3 de görülmektedir.

Çizelge 2.1 Farklı elektrolit ortamlarında sentezlenen çeşitli TiO_2 nanotüp nesillerinin ayrıntılı özeti (Ge *et al.* 2016).

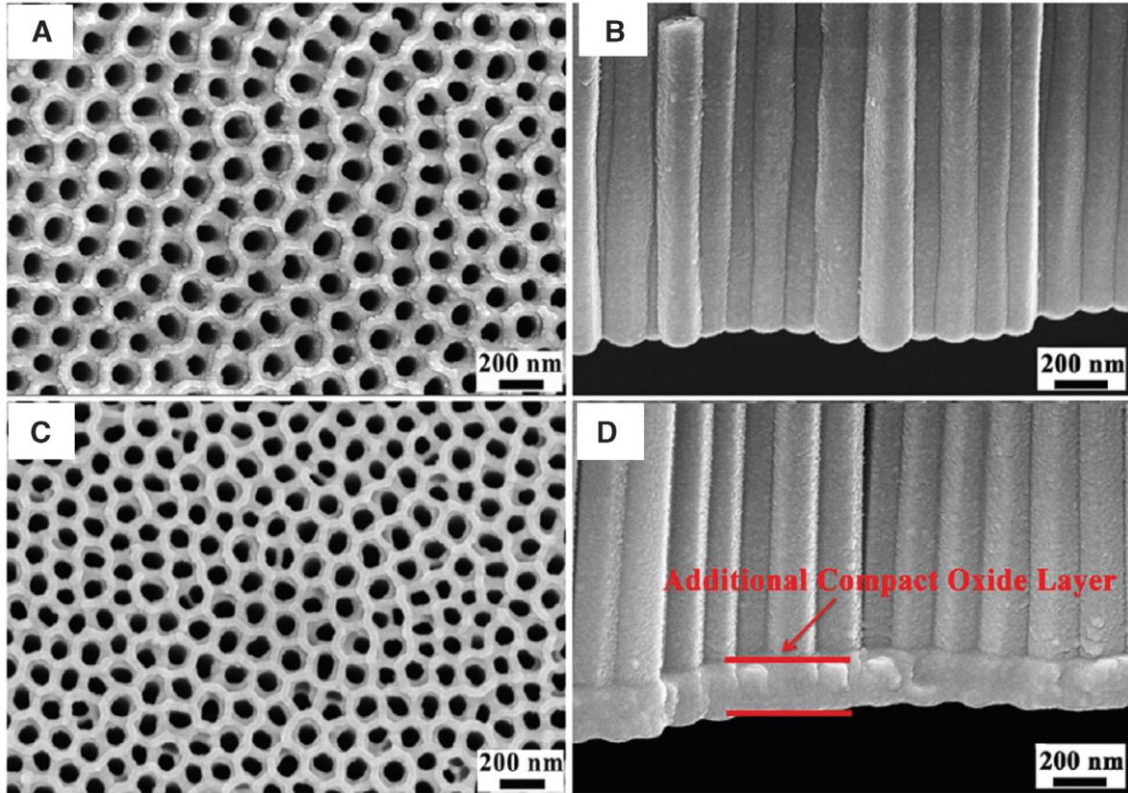
TiO₂NTD	Elektrolit	Morfoloji
1'inci nesil (HF Elektrolit)	Ağırlıkça %0,5 HF	Kısa Nanotüpler Uzunluk: 200-500 nm Çap: 10-100 nm Duvar Kalınlığı: 13-27 nm
2'inci nesil F-bazlı tampon çözeltiler	1 M $\text{Na}_2\text{SO}_4/(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ +Ağ.%0,5 NH_4F	Kanatlı kaba duvarlar Uzunluk: 0,5-2,4 μm Çap: 100 nm Duvar Kalınlığı: 12 nm
3'üncü nesil F ⁻ içeren organik elektrolitler	Etilen glikolde Ağ.%0,5 NH_4F + hac. %2 H_2O	Düzensiz ve uzun tüpler Uzunluk: 5-1000 μm Çap: 100 nm Duvar Kalınlığı: 12 nm
4'üncü nesil F ⁻ içermeyen elektrolitler	0,01-3 M HClO_4	Düzensiz tüpler Uzunluk: 30 μm Çap: 20-40 nm Duvar Kalınlığı: 10 nm Düzensiz ve altıgen tüpler
5'inci nesil F ⁻ içeren organik elektrolitlerde çok basamaklı anodizasyon	Etilen glikolde Ağ.%0,5 NH_4F + hac.%2 H_2O	Uzunluk: 2-10 μm Çap: 100 nm Duvar Kalınlığı: 15-20 nm



Şekil 2.3 (A) Birinci nesil; HF elektrolitinde elde edilmiş, (B) İkinci nesil; $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaF}$ elektrolitinde elde edilmiş, (C) Üçüncü nesil; az miktar su içeren etilen glikol/lorür elektrolitinde elde edilmiş, (D) Dördüncü nesil; F^- içermeyen elektrolitte elde edilmiş, (E) Beşinci nesil; az miktar su içeren etilen glikol/lorür elektrolitinde iki basamaklı olarak elde edilmiş ve (F) Beşinci nesil; az bir miktar su içeren etilen glikol/lorür elektrolitinde üç basamaklı olarak elde edilmiş (Ge *et al.* 2016).

Bununla beraber Ti alt tabaka ve uzun boylu TiO_2 nanotüp dizileri arasında bağıllığın düşük olduğu bildirilmiştir. Bundan dolayı Yu vd. (2014) florür içermeyen bir elektrolit içerisinde fotoaktiviteyi ve süperkapasitor performansını arttıracak ilave bir anodizasyon

ile nanotüpler ve Ti alt tabaka arasındaki bağılılığı güçlendiren basit bir metot geliştirmiştir (Şekil 2.4D). Uzun nanotüpler ve Ti alt tabaka arasında güçlü bağılılığı olan yüksek düzenliliğe sahip anodik TiO₂ nanotüp dizileri üretmek için çalışmaların bundan sonra da devam edeceği görülmektedir (Ge *et al.* 2016).



Şekil 2.4 Ağırlıkça %5 NH₄F içeren etilen glikol (A,B) ve ilave anodizasyonlu ağırlıkça %5 H₃PO₄ içeren etilen glikolde (C,D) hazırlanan TiO₂ NTD'lerin ait üstten (solda) ve yan kesit (sağda) SEM görüntüleri (Yu *et al.* 2014).

2.3.3 TiO₂ Nanotüp Yapısına Etki Eden Faktörler

2.3.3.1 Elektrolit ve pH

Elektrolit ve pH TiO₂ nanotüplerinin morfolojisi, yapısı ve büyüme hızı üzerinde önemli rol oynamaktadır. Aynı koşullar altında gözlemlendi ki; farklı elektrolitler TiO₂ oksit tabakaları için farklı elektriksel alan şiddetleri ve farklı kimyasal çözünme hızı üretebilir. Yüksek elektrik alan şiddeti daha fazla aşınmaya sebebiyet verebilir. Bu durumda daha geniş çaplı TiO₂ nanotüpler oluşacaktır. Ayrıca TiO₂ oksit tabakalarının hızlı kimyasal

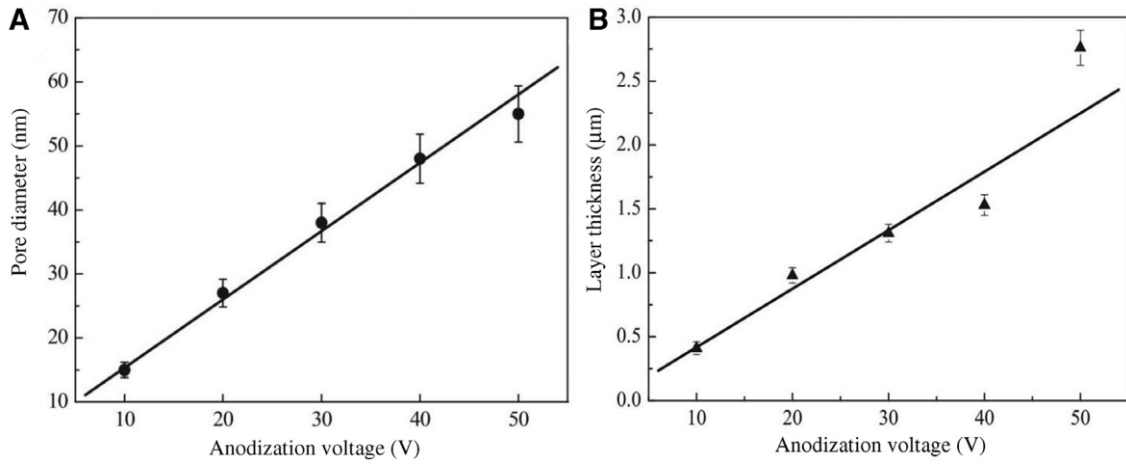
çözünme hızı kısa uzunlukta nanotüp oluşumuna neden olacaktır. Genel olarak, TiO_2 nanotüplerinin sentezi için organik ve sulu elektrolit olmak üzere iki farklı elektrolit ortamı kullanılmaktadır. Anodizasyon asidik sulu çözeltide gerçekleştiği zaman, TiO_2 oksit tabakaların yüksek kimyasal çözünme hızından dolayı Ti alt tabakası üzerinde yüzlerce nanometre uzunluğunda TiO_2 nanotüpleri uzayabilir. Anodizasyon F^- bazlı veya F^- içermeyen organik elektrolitte gerçekleştirildiğinde, düşük dağılma (difüzyon) ve düşük organik elektrolitteki iyonlardan dolayı uzun boylu nanotüpler ve daha güzel organize olmuş TiO_2 nanotüp dizileri elde edilir (Lai *et al.* 2009). Üstü açık TiO_2 nanotüp dizileri elde etmek için ultrasonikasyon, cilalama, dayanıklı tabaka teknikleri, çok basamaklı anodizasyon, mikromekaniksel yarıma yaklaşımı kullanılarak nanotüpler başarıyla askıda tutulmuştur (Roy *et al.* 2010, Lin *et al.* 2012, Liao *et al.* 2015).

Elektrolit ortamının pH'ı, TiO_2 nanotüp dizilerinin yüksek en-boy oranına sahip olması ve kendi kendine dağılma becerisi için kilit rol oynamaktadır. pH'daki farklılık, gözenek çapında ve TiO_2 tabaka kalınlığında önemli değişimlere sebep olmaktadır ki bunlar oksit çözünme hızı ile belirlenmektedir. Düşük pH' da çözünme hızı yüksek pH'a göre daha büyüktür. Düşük pH'lı HF çözeltisindeki TiO_2 anodizasyonu ile yüksek pH'lı F^- bazlı veya F^- içermeyen inorganik ve organik elektrolitteki anodizasyonu karşılaştırılacak olursa oksit tabakaların düşük çözünmemesinden dolayı daha kalın büyüme gerçekleşebilir. Bundan dolayı, florür içermeyen nötral elektrolit kullandığımız zaman yüzlerce mikrometre yüksek en-boy oranına sahip TiO_2 elde edilebilir (Ge *et al.* 2016).

2.3.3.2 Anodik Oksidasyon Gerilimi ve Zamanı

Anodizasyon gerilimi elde edilen nano yapıların morfolojisini etkilerken, anodizasyon zamanı temel olarak TiO_2 nanotüplerinin boyunu etkilemektedir. Uygulanan gerilim oksit tabakası boyunca elektrik alan şiddetini belirlediğinden, nanotüp çap ve uzunluğuna etki etmektedir. Birçok çalışma sabit gerilimin uygulanarak gerçekleştirilmiştir ve uygulanan gerilim HF sulu çözeltilerinde 5-30 V ve F^- bazlı organik elektrolit ortamında 10-50 V aralığındadır. Şekil 2.5 de görüldüğü üzere, uygulanan gerilime karşı TiO_2 nanotüp dizilerinin çap ve tabaka kalınlığı arasındaki doğrusal ilişkinin 50V'a kadar olduğu belirlenmiştir (Sun and Yan. 2014, Atyaoui *et al.* 2013). 50 V üzeri anodizasyon

gerilimlerinde nanotüp içerisinde kırılmalar meydana geldiği ve nanotüp dizilerinin iyi dağılım göstermediği görülmektedir. Oksit tabakalarının büyümesi ve çözünmesi dengeye geldiğinde anodizasyon zamanı artsa dahi TiO₂ nanotüpleri daha fazla uzamamaktadır. HF sulu ortamda çalışırken, ortam koşulları nanotüplerin birkaç mikrometreden daha fazla uzamasına olanak vermekten çok uzaktır. Böyle bir uzunluğa ulaşmak için genellikle 10-30 dakikaya ihtiyaç duyulmaktadır. Organik elektrolitlerde ise daha fazla anodizasyon zamanı uygulandığında daha uzun nanotüp elde etmek mümkün olmaktadır. İyi dağılmış ve düzgün nanotüpler elde etmek için, optimum anodizasyon zamanı 4-10 saat aralığında ayarlanmalıdır. Anodik oksidasyon gerilimi ve zamanı kullanılacak elektrolite bağlı olarak seçilmelidir (Ge *et al.*2016).



Şekil 2.5 F⁻ bazlı etilen glikol elektrolitinde TiO₂ nanotüp dizilerinin tabaka kalınlığı ve çapı ile uygulanan potansiyel (0-50V) arasındaki doğrusal ilişki (Sun and Yan 2014).

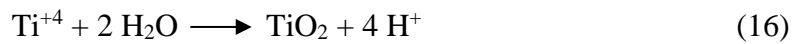
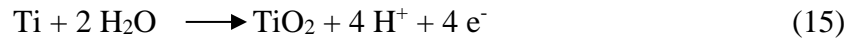
2.3.3.3 Sıcaklık ve Florür Konsantrasyonu

Elektrolitin sıcaklığı normal şartlarda 20-25 °C de (oda sıcaklığı) büyüyen nanotüplerin çözünme hızını etkiler. 5 °C'den küçük ve 30 °C'den büyük sıcaklıklar TiO₂ nanodizilerin büyümesi açısından uygun olmayan sıcaklıklardır (Regonini *et al.* 2013). Sıcaklığın artması ile düşen viskozite aşındırma hızını arttırmaktadır. Aşındırma hızı arttıkça, oksit tabakaların çözünmesi artar ve gözenekler oluşur. Düşük sıcaklıklarda florür iyonunun hareketliliği baskılanır ve düşük aşınma hızına sebep olur. Oksit tabakalarının yavaş aşınma hızına sahip olması, düşük sıcaklıklarda düzenli olmayan gözeneklerin oluşmasına neden olur. Flor bazlı organik elektrolitlerde potansiyostatik anodizasyon ile büyütülen TiO₂ nanotüplerin morfolojisini H₂O ve F⁻ derişimi de etkilemektedir. F⁻

iyonları derişimi TiO₂ oksit tabakaların büyüme ve çözünme hızı etkilemektedir ki bu da TiO₂ nanotüplerinin çapını ve uzunluğunu etkiler. Uygun florür konsantrasyonu nanotüplerin büyümesi için çok önemlidir. Fakat bu her bir değişken TiO₂ nanotüplerin oluşumunda farklı bir rol oynamaktadır. Diğer taraftan elektrolit içerisinde yüksek oranda su bulunması nanogözenek yapısından nanotubular yapıya geçişe ve aynı zamanda tüp boyunun azalıp çapının artmasına neden olmaktadır. Tersine, F⁻ iyonlarının kafesi oymasından dolayı yüksek F⁻ derişimi nanotüp çapını azaltır ve boylarını uzatır. Nanotüplerin büyümesi için uygun H₂O ve F⁻ oranı çok önemlidir (Acevedo-Pena *et al.* 2013).

2.3.4 Nanotüp Yapılı TiO₂'in Büyüme Mekanizması

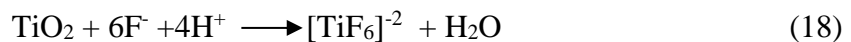
TiO₂ nanotüp dizilerinin büyüme mekanizması alan-yardımlı elektrokimyasal yükseltgenme ile TiO₂ tabakaları çözünmesi arasındaki dengeye ulaşmaktır. Şekil 2.6'da görüldüğü üzere elektrolit içerisinde Ti alt yüzeyine uygun bir gerilim uygulandığında aşağıdaki reaksiyonlara göre yüzeyde Ti ile O⁻² veya OH⁻ (H₂O'dan sağlanan) arasındaki etkileşimden dolayı kompakt oksit tabakaları oluşur.



Eş zamanlı olarak katotda aşağıdaki eşitliğe göre hidrojen çıkışı olur.

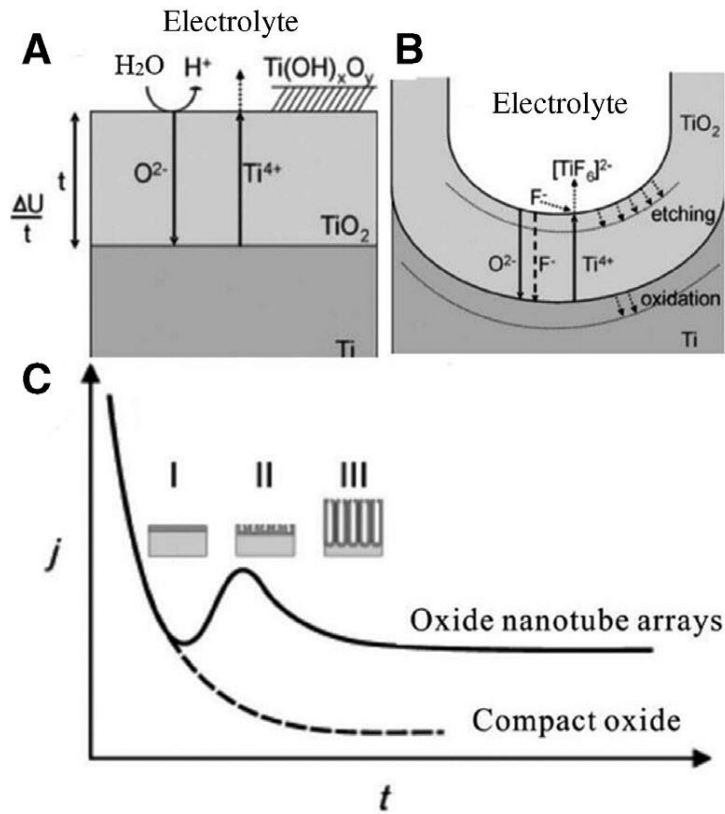


Oksit tabakanın oluşumu işleminde, O⁻², Ti süstratı ara yüzeyine göç eder ve Ti ile reaksiyona girer. Böylece Ti⁺⁴ metalden serbest bırakılarak zıt doğrultuda hareket eder ve TiO₂ yüzeyinin tepesine çıkarken elektrik alanı altında Ti⁺⁴ iyonları TiO₂ tabakaları oluşturur. Fakat F⁻'un varlığı TiO₂ oksit tabakasını aşındırarak suda çözünen [TiF₆]⁻² türleri oluşturabilir (Reaksiyon 18). Bunun dışında, aynı zamanda göç işlemi esnasında Ti⁺⁴ F⁻ ile reaksiyona girerek çözünebilir [TiF₆]⁻² oluşturur (Reaksiyon 19).

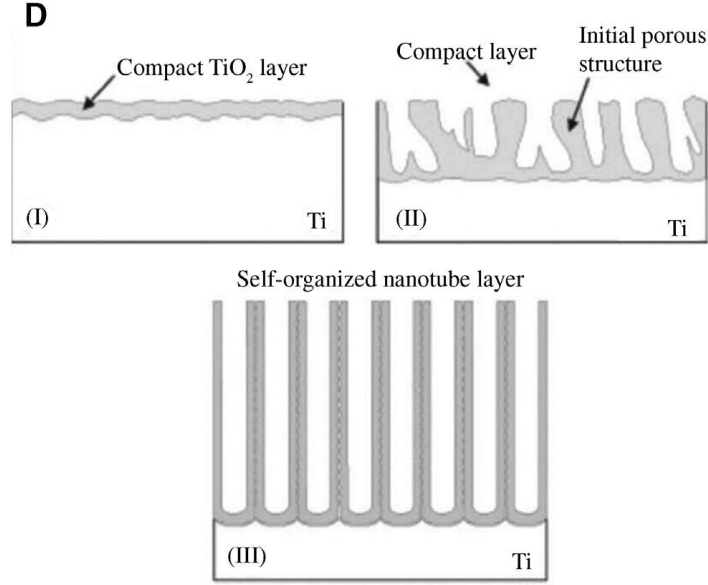


Florür iyonlarının yokluğunda, düşük iletkenlikli kalın oksit bariyer tabakası oluşundan dolayı akım çok fazla eksponansiyel düşme eğiliminde iken (Şekil 2.6C) F⁻ bazlı

elektrolitte akım başlangıçta bir iniş gösterir (Evre I) devamında bir artış (Evre II) ve daha sonra kararlı hal seviyesine gelir (Evre III) (Şekil 2.6C). Birinci evrede, tıpkı florür içermeyen ortamdaki anodizasyonda olduğu gibi kompakt TiO₂ tabakaları akımın düşmesine neden olur. İkinci evrede TiO₂ oksidasyon tabakası F⁻ tarafından aşındırılır ve küçük çukurlar ve düzensiz porlar oluşur bunun nedeni yabancı maddelerden kaynaklanan kusurlar veya TiO₂ tabakalarından önceki yüzeyde olan pürüzsüzlükleridir (Ge *et al.*2016). Bu nedenle por aktarım yolunda iyon transferi mümkün olduğundan akımda bir artış olur. Alan yardımcı elektrokimyasal oksidasyon ile çözünme arasında denge kurulduğunda bir kararlı hal yoğunluğunda düzenli TiO₂ nanotüpleri oluşur (Evre III) (Bai *et al.* 2008, Huo *et al.* 2014).



Şekil 2.6 (A) ve (B) tipik Ti anodizasyonunun şematik gösterimi. (C) Florürlü ve florürsüz elektrolitte tipik akım-zaman (j-t). (D) farklı morfolojik evrelerde TiO₂ morfolojisinin değerlendirilmesi (Huo *et al.*2014).



Şekil 2.6 (Devamı) (A) ve (B) tipik Ti anodizasyonunun şematik gösterimi. (C) Florürlü ve florürsüz elektrolitte tipik akım-zaman (j-t). (D) farklı morfolojik evrelerde TiO₂ morfolojisinin değerlendirilmesi (Huo *et al.*2014).

2.4 Nanotüp Yapılı TiO₂'nin Modifikasyonu

TiO₂ nano malzemeler düşük maliyeti, iyi fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat, geniş bant enerjisinin olması nedeniyle (anataz: 3,2 eV, rutil: 3,0 eV) TiO₂ sadece morötesi ışıkları absorblayabilmektedir (%3-5 güneş ışığı) (Şekil 2.7A). Bunun dışında elektron/boşluk tekrar birleşmektedir. Bu sakıncalar TiO₂'yi görünür ışık altında inaktif yapmaktadır ve kullanım alanını kısıtlamaktadır. Anodize olmuş TiO₂ nanotüp dizili numuneler için halen geliştirilmesi ve çözünmesi gereken birtakım eksiklikler bulunmaktadır. Bir taraftan hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş TiO₂ nanotüpleri, TiO₂ nano partikülleri ile karşılaştırılırsa daha düşük yüzey alanına sahiptir. Diğer taraftan fotokataliz, fotoelektrokataliz veya güneş pili ile çalışıldığında anodize olmuş TiO₂'yi ışık tek bir taraftan aydınlatmaktadır ki daha düşük güç dönüştürme verimliliğine sebebiyet vermektedir. Bundan dolayı bu dezavantajlar ile ilgilenmek gerekmektedir (Ge *et al.*2016).

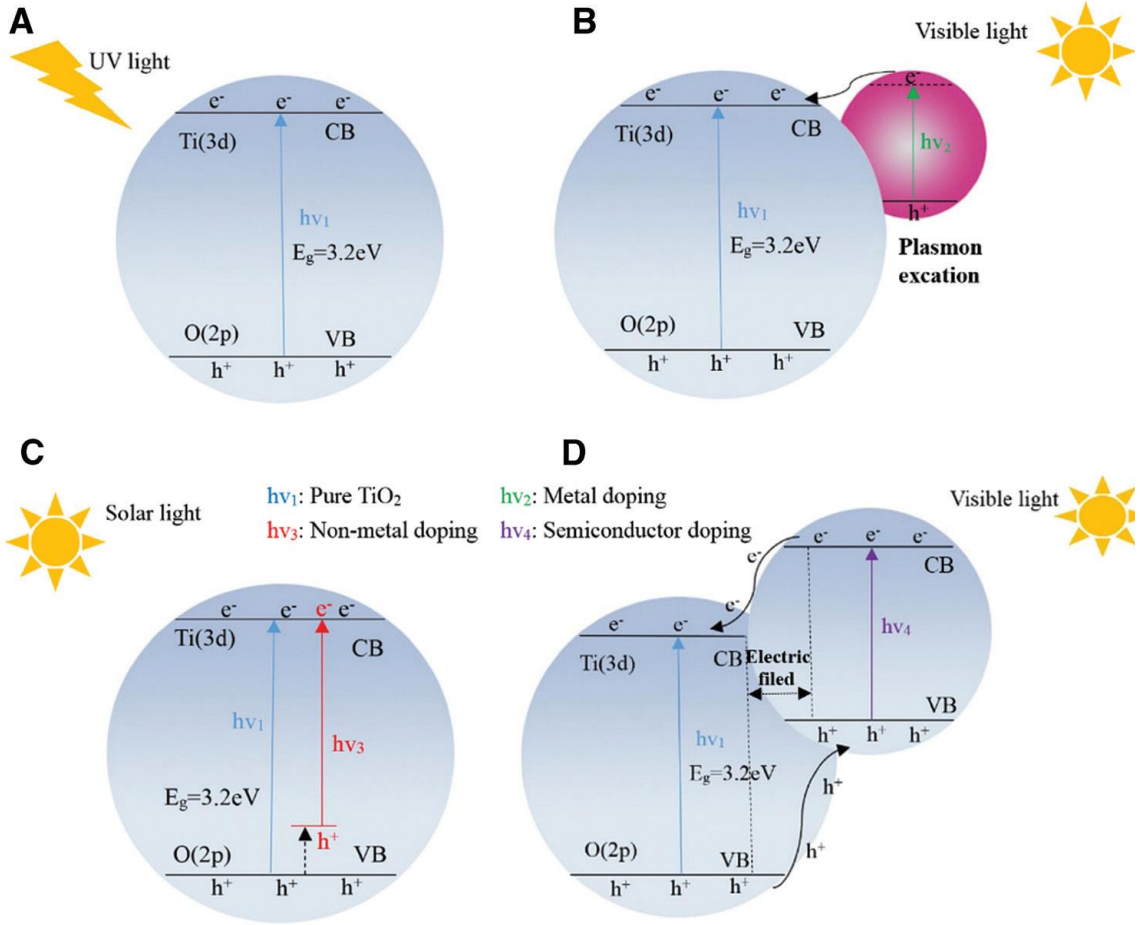
Geçmiş yıllarda elektron-boşluk çiftinin birleşiminin baskılanması, yüzey alanının genişletilmesi, görünür ışığın absorplanması için dikkate değer bir çaba sarf edilmektedir (Chen *et al.* 2006, Mahshid *et al.* 2011, Zhang *et al.* 2013). Çizelge 2.2, ısıl işlem, metal

ve ametal katkılama (doping), soy metal dekorasyonu, hetero-yapı konstrüksiyonu gibi yaygın modifikasyon stratejilerini ve onların ilgili amaçlarını özetlemektedir.

Çizelge 2.2 İlgili amaçlar için çeşitli modifikasyon stratejileri (Ge *et al.*2016).

Strateji	Amaç
Isıl İşlem (O ₂ , Ar veya farklı atmosferde tavlama)	Elektron-boşluk geri birleşimini ışık baskılamak ve absorpsiyonunu arttırmak için doymamış Ti ⁺³ katyonları ve O ⁻² oluşturmak
Ametal ile katkılamak (N,C,S, vb) ve metal elementler (Fe,V,Cu,Ni, vb)	Işık absorpsiyonunu geliştirmek ve elektron/boşluk birleşimini engellemek.
Ametal martiküller ile dekorasyon (Pt,Ag,Pd, vb)	Görünür ışık ile sürdürmek için yüzey plasmon rezonans fotosensitif davranmak için metal katkılamak
Heterojen bileşik yapımı (NiO,Cu ₂ O,Bi ₂ O ₃)	Herero-bağlantı oluşturmak için yarı-iletkenler ile katkılamak

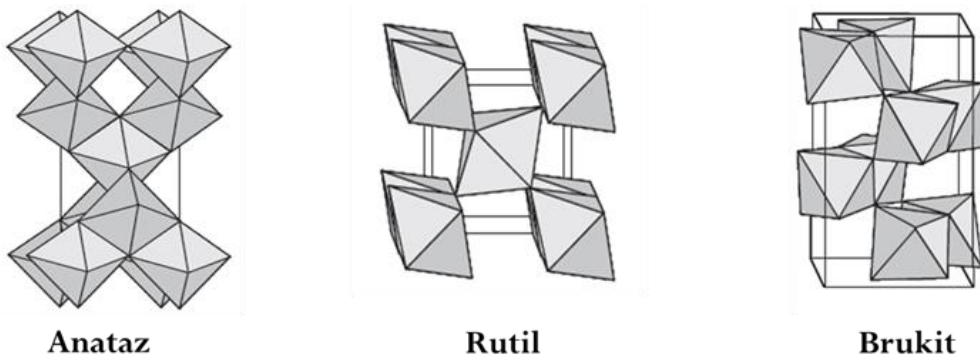
Katkılama stratejisinden üç ana fayda beklenmektedir: İlk, görünür ışık ile sürdürmek için yüzey plasmon rezonans fotosensitif davranmak için metal katkılamak (Şekil 2.7B). İkinci olarak elektron-boşluk tekrar birleşimini engellemek için ametal ile katkılamak (Şekil 2.7C). Üçüncüsü ise hetero-bağlantı oluşturmak için yarı-iletkenler ile katkılamak ve bu sayede güneş enerjisinden daha fazla faydalanmak (Ge *et al.*2016).



Şekil 2.7 (A) Saf TiO_2 'nin şematik enerji şeması ve elektron-boşluk ayrımı/transferi, (B) metal ile ilgili modifikasyonu, (C) ametal, (D) yarıiletkenler (Ge *et al.*2016).

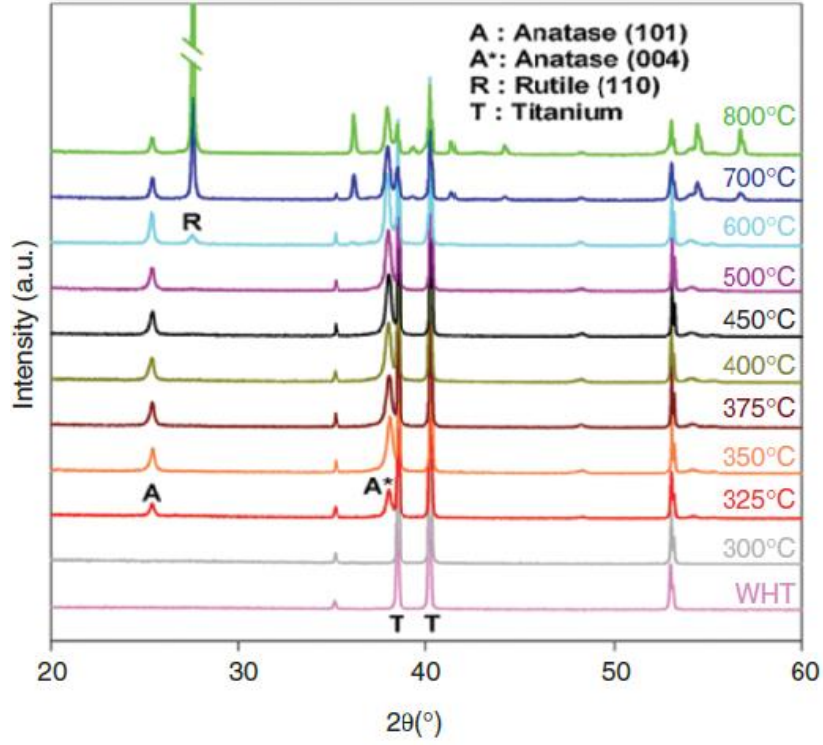
2.4.1. Isıl İşlem

TiO_2 doğada anataz, rutil ve brukit olmak üzere üç kristal fazında bulunur (Şekil 2.8).



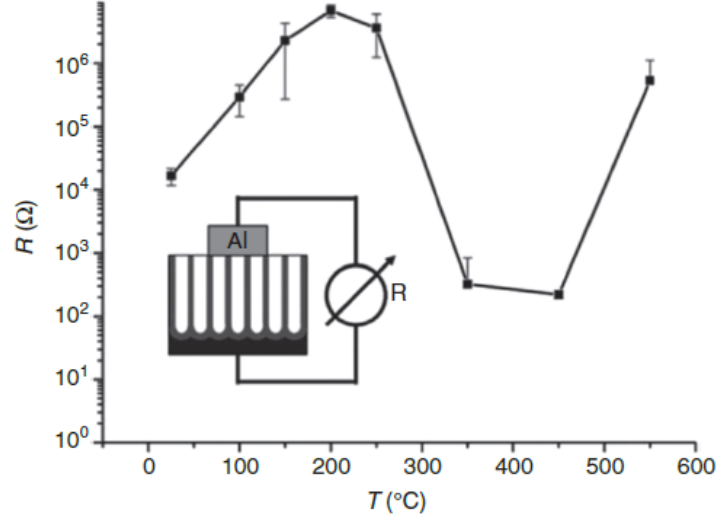
Şekil 2.8 TiO_2 'nin anataz, rutil ve brukit faz yapıları.

Elektrokimyasal anodizasyon ile elde edilen nanotüp yapılı TiO_2 genellikle amorf formdadır. Çeşitli polimorflar arasında rutil genellikle termodinamik olarak en kararlı faz olarak kabul edilirken nano ölçekte ise anataz en kararlı faz olarak düşünülmektedir. Amorf nanotüp yapılı TiO_2 , hava veya O_2 içinde ısıtılarak işlem uygulanarak rutil veya anataz faza dönüştürülebilir (Warghese *et al.* 2003). Amorf yapıdaki TiO_2 nanotüplere Ar, N_2 gibi farklı gazlar içinde ısıtılarak işlem uygulandığında Ti^{+3} , Ti^{+2} , Ti^{+} gibi doymamış Ti kationları oluşur ki bu ışık absorpsiyonunu artırır ve elektrokimyasal aktiviteyi iyileştirir (Salari *et al.* 2011, Lu *et al.* 2012). Kristal faz mekanik, elektrokimyasal özellikler ve uygulamalar açısından önemli bir etkiye sahiptir. Şekil 2.9’da görüldüğü üzere ısıtılmadan önce nanotüp yapılı TiO_2 XRD deseninde belirgin bir pik gözlenmemiştir. Amorf yapıdaki TiO_2 nanotüplerin anataz fazına dönüşümü $325\text{ }^\circ\text{C}$ ’de başlamaktadır. İlgili anataz piklerinin şiddeti sıcaklığın $325\text{ }^\circ\text{C}$ ’den $500\text{ }^\circ\text{C}$ ’ye artması ile artmaktadır. Isıtılmanın $600\text{ }^\circ\text{C}$ ’ye gelmesi ile nanotüp yapılı TiO_2 , anataz ve rutil karışık fazını içermektedir. Bu sıcaklığın artması ile anataz fazın rutil faza dönüştüğünü göstermektedir. $800\text{ }^\circ\text{C}$ ’ye kadar sıcaklık arttıkça rutil faza ait pik şiddeti artar iken anatazınki azalmaktadır (Ge *et al.* 2016). Ayrıca, $700\text{ }^\circ\text{C}$ ’ye kadar ısıtılarak işlem uygulanmış nanotüp yapılı TiO_2 , amorf TiO_2 ’ye göre daha iyi fotoelektrik özelliğe sahiptir (Palmas *et al.* 2011)



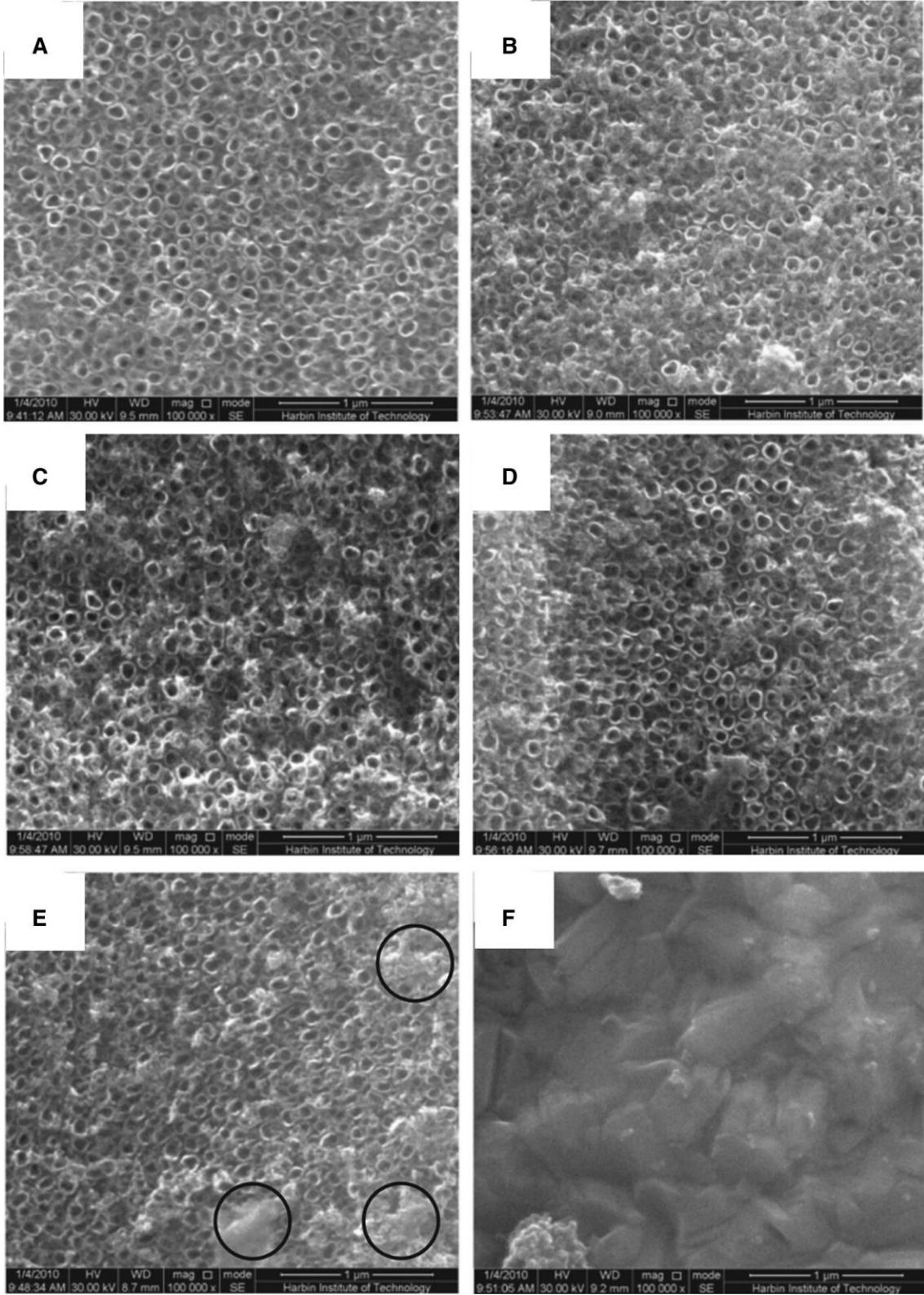
Şekil 2.9 Nanotüp yapılı TiO_2 'nin sıcaklık uygulanmamış (WHT) ve 0,5 saat süre için farklı sıcaklıklardaki (şekilde gösterilmektedir) XRD leri (Acevedo-Pena *et al.*2014).

Bunun dışında, Şekil 2.10'da görüldüğü üzere, yüzeyden suyun buharlaşmasından dolayı nanotüp yapılı TiO_2 'nin elektriksel direnci $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında artmaktadır. $200\text{ }^\circ\text{C}$ ile $500\text{ }^\circ\text{C}$ arasında ise iletkenlik artmaktadır. Çünkü amorf nanotüp yapılı TiO_2 amorf yapıdan anataz fazlı yapıya geçiş yapmakta ve bundan dolayı en düşük direnci $450\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sahip olmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda rutil fazın oluşmasından nedeniyle nanotüp yapılı TiO_2 'nin elektrik direnci tekrar artmakta ve iletkenliği azalmaktadır. Rutil tabakalarının varlığı elektriksel özellikleri ve bazı uygulamaları olumsuz etkilemektedir. Kalsinasyon boyunca nanotüp yapılı TiO_2 'nin nanotüp morfolojisi ve iletkenliği ısıl işlem sıcaklığından etkilenmektedir.



Şekil 2.10 Atmosferik ortamda 2,5 saat sürede farklı sıcaklıklarda ısı işlem görmüş nanotüp yapıtlı TiO₂ için 2 noktalı iletkenlik ölçümleri (Tighineanu *et al.*2011).

Şekil 2.11'deki SEM görüntülerinden sıcaklık 550 °C'ye yükseldiği zaman TiO₂ nanotüplerinde herhangi bir değişim olmadığı görülmektedir. Nanotüplerin ortalama gözenek çapı 80-120 nm ve kalınlığı 15 nm olup açık ve düzgü yapıdadırlar. Sıcaklığın 600 °C'ye ulaştığı durumda yüzeyde birikmeler oluşmaktadır. 700 °C ve üzeri sıcaklıklarda ise tüpler çökmeye başlamaktadır (Ge *et al.*2016).



Şekil 2.11 (A) F⁻ bazlı Na₂SO₄ elektroliti içinde elektrokimyasal anodizasyon ile elde edilmiş nanotüp yapıları TiO₂'nin SEM görüntüsü ve farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanmış nanotüp yapıları TiO₂ (B) 400 °C, (C) 500 °C, (D) 550 °C, (E) 600 °C ve (F) 700 °C (Palmas *et al.*2011).

2.4.2 Metal ve Ametal Elementler ile Katkılamak

Bilindiği üzere, TiO₂ nano materyallerin fotoelektrik performansları yapı ve kimyasal kompozisyona bağlıdır. Elektron-boşluk çifti birleşiminin baskılanması ve görünür ışıkta TiO₂'nin aktif olabilmesi için ikinci bir elektriksel aktif tür ile birleşmesi oldukça etkilidir. Asahi vd. (2001) azot içeren gaz karışımına püskürtülerek elde edilen azot katkılı TiO₂'nin görünür ışık altındaki fotoelektrik aktivitesinin arttığını belirlemiştir. O zamandan beri C (grafen ve türevleri dahil), B, S, N, F gibi diğer metal olmayan türler de TiO₂'ye farklı metotlar ile katkılanmıştır (Yan *et al.* 2011, Li *et al.* 2014, Sang *et al.* 2014, Li *et al.* 2015, Ramanathan ve Bansan 2015). Bu sonuçlar göstermiştir ki ametal/TiO₂ nanotüp dizileri sadece TiO₂'nin bant boşluğunu daraltıp foto-oluşturulmuş taşıyıcıların transferini kolaylaştırmamış aynı zamanda görünür ışık absorpsiyonunu arttırarak fotokimyasal dönüşüm etkinliğini geliştirmiştir. TiO₂ nanotüp dizilerine özel bir atmosferde ısıl işlem ve elektrodepozisyon uygulamak kolay doping anlamında kabul edilmektedir. Yalın TiO₂ nanotüp dizileri ile karşılaştırıldığında ametal/ TiO₂ nanotüp dizileri yüksek fotokimyasal performans ve fototepki göstermektedir.

Ametal materyaller arasında karbon ve azot ile katkılamak en fazla ilgiyi çekmiştir. Lai vd. (2010), NH₃-H₂O çözeltisine daldırma ardından kül fırınında 450 °C'de 2 saat ısıl işleme tabii tutarak N-katkılı TiO₂ nanotüp dizilerini elde etmeyi başarmışlardır. Bununla birlikte, Vitiello vd. (2006) NH₃ atmosferinde ısıl işlem uygulayarak TiO₂'ye azot katkılanmıştır. TiN alaşımının doğrudan elektrokimyasal anodizasyonu veya N türü içeren bir çözeltide TiO₂ nanotüp dizilerini büyütme de umut verici N-katkılama yaklaşımlarıdır (Kim *et al.* 2012). Karbon katkılama genellikle, elektrobiriktirme veya CO, asetilen veya Ar gazı ortamında ısıl işlem uygulanarak gerçekleştirilebilir (Wang *et al.* 2014a). Bir atom kalınlığında, sp² hibritleşmiş karbon malzeme olan grafen de, üstün mekanik, elektrik ve termal özelliklerinden dolayı TiO₂ modifikasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır (Williams *et al.* 2008, Zhang *et al.* 2010b).

Aynı zamanda Fe, Cu, V ve Mn gibi metal katyonlar ile katkılanan TiO₂'nin görünür ışıktaki absorpsiyonun arttığı ve foto-oluşturulmuş elektron-boşluk çiftinin tekrar birleşiminin baskılandığı doğrulanmıştır (Wang *et al.* 2014b, Smith *et al.* 2014, Piskunov

et al. 2015). Şu not edilmiştir ki aşırı yüksek miktarda katkı içeriğinin kullanılması kısmi olarak TiO₂ nanotüp kanallarını tıkayarak elektron-boşluk ayrımından ziyade geri birleşim merkezi olarak davranarak fotokatalitik ve fotoelektrokatalitik aktiviteyi azaltmaktadır. Bu ters etkiden uygun miktarda katkılama veya uygun sıcaklık işlemleri ile kaçınılabılır (Ge *et al.* 2016).

2.4.3 Soy Metal Parçacıklar ile Katkılama

Diğer umut verici yaklaşım ise TiO₂ nanotüp dizilerinin soy metal parçacıkları (Au, Ag, Pt, Pd) ile katkılanmasıdır (Xie *et al.* 2010, Qin *et al.* 2013, Zhang *et al.* 2014a, Truong *et al.* 2015). Soy metal ile modifikasyonun elektron-boşluk çiftinin geri birleşimini engelleyerek fotokatalitik ve fotoelektrokatalitik aktiviteyi iyileştirdiği kanıtlanmıştır. Yüzey plazmon rezonansından dolayı, görünür ışık altında soy metal nano parçacıkları foto uyarılabilir ve yüzeyinde birçok elektron oluşturabilirler. Bununla birlikte soy metal/TiO₂ nanotüp dizileri ara yüzeyinde bir Schottky bariyeri oluşur. Bunun nedeni ise büyük ışık fonksiyonudur ki soy metalden TiO₂ nanotüp dizilerinin iletkenlik bandına foto-uyarılmış elektronlar kolayca transfer edilmekte ve yük ayrımı sağlanmaktadır. Eş zamanlı olarak yüzey plazmon rezonans (YPR) etkisi, tuzaklanmış elektronların enerjisini artırarak onların transferini ve elektron alıcılar ile reaksiyona girmesi kolaylaştırıcı kuvvetli bir bölgesel elektrik alanı oluşturmaktadır. İlave olarak YPR etkisinden dolayı görünür ışıkta soy metal foto etkiyi iyileştirebilir. TiO₂ nanotüp dizilerini soy metal parçacıkları ile katkılamak için UV ışığı ile indirgeme, plazma püskürtmesi, elektrobiriktirme ve hidrotermal yöntem kullanılmaktadır. Wu vd. (2015) TiO₂ nanotüp dizileri üzerine Au nano parçacıklarını son derece dağınık olarak inşa etmek için elektrobiriktirme yöntemi uyarlamıştır. Hem parçacık boyutu hem de yükleme miktarı, elektrokimyasal parametreleri ayarlayarak kolayca kontrol edilmiştir. Au/TiO₂ nanotüp dizileri görünür ışık altında çok daha fazla fotokatalitik bozunma göstermiştir. Yoo vd. (2013) TiO₂ nanotüp dizileri üzerine Au tabakalarını püskürtme ile biriktirmeyi başarmışlardır. Sun vd. (2009), ultrasonik olarak desteklenmiş foto indirgeme yöntemi kullanarak Ag/TiO₂ nanotüp dizileri elde etmiştir. TiO₂ içerisine aktarılan Ag miktarı AgNO₃ derişimi değiştirilerek kontrol edilmiştir. Soy metal ile modifiye edilen TiO₂ nanotüp dizileri YPR etkisinden dolayı etkin bir şekilde elektron-boşluk geri birleşimini

engelleyerek görünür ışık absorpsiyonunu iyileştirmekte ve kirleticilerde yüksek fotokatalitik ve fotoelektrokatalitik bozunma hızı göstermektedir. Bununla birlikte foto-taşıyıcı transferini ve görünür ışık absorpsiyonunu kolaylaştırmak için üçlü Ag/AgCl/TiO₂ ve Ag/AgBr/TiO₂ nanotüp dizileri de geliştirilmiştir (Yu *et al.* 2009, Hou *et al.* 2012).

2.4.4 Yarı İletken Bileşikler ile Modifikasyon

TiO₂'nin geniş bant boşluğu ve güneş ışığını düşük kullanımından dolayı, TiO₂ nanotüp dizilerinin küçük bant boşluklu yarıiletkenler (CdS, CdTe, PbS, Cu₂O, Bi₂O₃) ile birleşerek görünür ışık verimini ve etkin elektron-boşluk ayırımını sağlaması gerekmektedir (Yang *et al.* 2012, Cai *et al.* 2014, Zhang *et al.* 2014b, Ge *et al.* 2015). Görünür ışık aydınlatması altında, foto-oluşturulmuş elektronlar yarı iletkenin iletkenlik bandından TiO₂'ye enjekte edilmeye eğilimlidir bu sayede foto-oluşturulmuş yük taşıyıcıların geri birleşimi engellenmektedir. Aynı zamanda TiO₂ değerliğindeki boşluklar yarı iletkene doğru yönlenecek ve hedef kirleticileri oksitleyecektir. Kadmiyum sülfür (CdS) iyi bilinen bir yarı iletken ve fotokatalitik sistemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. 2,4 eV civarındaki dar bant boşluğu, güneş ışığı spektrumu ile güzel eşleşmesi, CdS'ün 520 nm'ye kadar düşük enerjili fotonları absorbe etmesini sağlamaktadır. Bununla birlikte iletkenlik bandının TiO₂'ye göre daha negatif olması arayüzdeki foto-oluşturulmuş elektronların CdS ile TiO₂ arasında transferini kolaylaştırmaktadır. Yin vd. (2007) TiO₂ nanotüp dizilerini CdS nano parçacıklar ile dekore etmek için sabit akımlı elektrokimyasal biriktirme yolu geliştirmiştir. Böylece görünür ışık altında yüksek fotoakım ve hidrojen üretimi görülmüştür. Hsu vd. (2007) sıralı kimyasal banyo biriktirmesi ile CdS nanoparçacıklarını TiO₂ nanotüp dizilerine modifiye etmiştir. Dahası, Xie vd. (2010), bir sonikasyon yardımlı sıralı kimyasal banyo biriktirme yöntemi ile TiO₂ nanotüp dizilerine CdS kuantum noktalarını katkılamaştır.

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Kullanılan Kimyasallar

Deneyisel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler, üretici firma bilgileri ve kimyasalların saflık yüzdeleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler, üretici firma ve saflık yüzdeleri.

Kullanılan Kimyasallar	Firma	Saflık Yüzdeleri
Aseton	Sigma	%99,8
Diquat	Sigma	%99+
Etilen glikol	Sigma	%99+
Etanol	Sigma	%99,8
HF	Sigma	%48
HNO ₃	Sigma	%65
H ₂ PtCl ₆ · 6H ₂ O	Sigma	%37
H ₂ SO ₄	Sigma	%95
Na ₂ SO ₄	Sigma	%99+
NH ₄ F	Sigma	%99+
Parakuat	Acros organics	%98,0
Titanyum levha	Baoji Yongshengtai titanium industry	%99,9

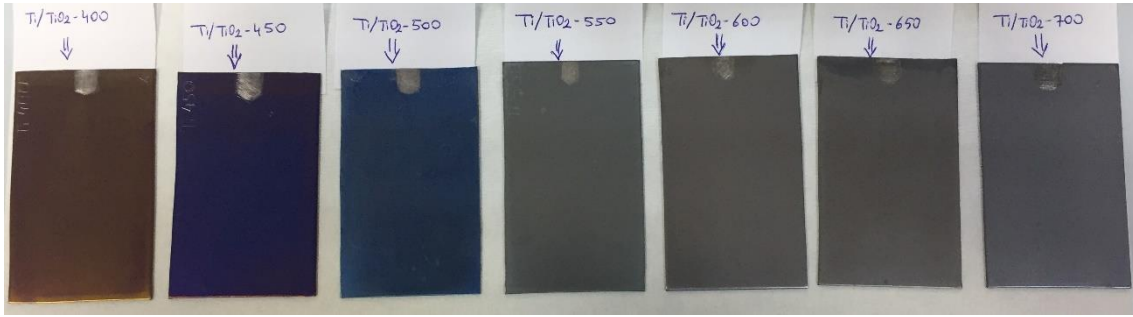
3.2 Fotoanotların Hazırlanması

Fotoanotların üretilmesi için 25cmx25cm boyutlarında temin edilen Ti levhalar 5 cm x 8 cm (en x boy) boyutunda kesilmiştir. Kesilen levhalar farklı derecelerdeki (800, 1000, 1200 ve 1500) zımpara kağıtlarıyla zımparalanmıştır. Ardından bu levhalar sırasıyla aseton, etanol ve saf su ile ultrasonik banyoda (Bandelin, Sonorex model) 10’ar dakika sürelerle temizlenip kurutulmuştur. Kimyasal temizleme yapılmak üzere Ti levhalar hacimce %10 HF (%40 lık stoktan), %40 HNO₃ (%65 lik stoktan) ve %50 su içeren çözelti ortamında 30 saniye tutulduktan sonra saf su ile yıkanarak temizlenmiştir. Sonra 10 dakika ultrasonik banyoda saf su içinde tekrar temizlenerek oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Bu ön işlemler fotoanotların hazırlanmasında kullanılan tüm Ti levhalara uygulanmıştır.

3.2.1. Termal Yükseltgenme ile Fotoaotların Hazırlanması (Ti/TiO₂-X)

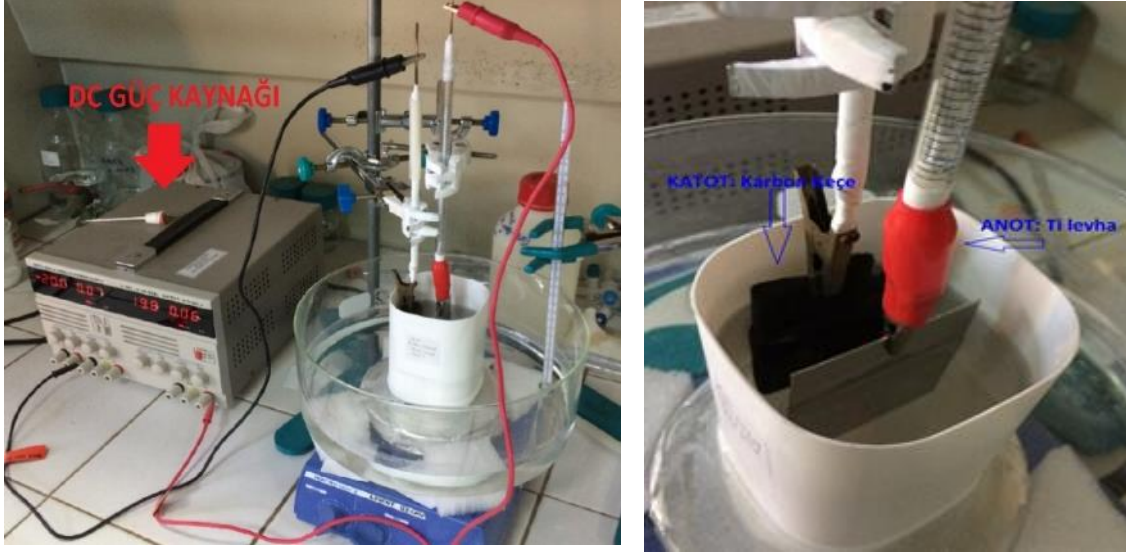
Bu amaçla yukarı belirtilen şekilde temizlenen Ti levhaların yüzeyinde hava ortamında farklı sıcaklıklarda (400-700 °C) kül fırınında (Protherm, PLF-110/10 model) termal yükseltgenme ile TiO₂ filmi oluşturulmuştur (Ti/TiO₂-X, burada X yakma sıcaklığıdır). Bu işlemler için yakma (calcination) sıcaklığına ulaşma hızı dakikada 3 °C ve yakma sıcaklığında bekleme süresi 3 saattir. Bu işlem sonunda Ti levha yüzeyinde ince bir TiO₂ tabakası oluşması sağlanmıştır.



Resim 3.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan Ti/TiO₂-X çalışma elektrotları

3.2.2 HF Çözeltisinde Anodik Yükseltgenme ile Nanotüp Yapılı TiO₂ Fotoanotların Hazırlanması

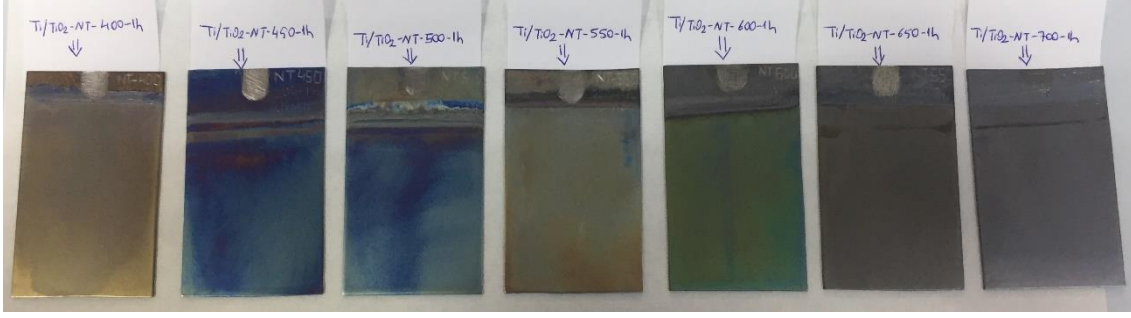
Anodik yükseltgenme işlemi, 0,15 M HF içeren sulu çözeltisine daldırılan Ti levhalara doğru akım güç kaynağı cihazı (Meili, MCH-305D-H model) ile 20 V gerilimin belli süreler için uygulanması ile gerçekleştirilmiştir. Böylece Ti levha yüzeyinde nanotüp yapıda amorf TiO₂'ler oluşturulmuştur. Resim 3.2 anodik yükseltgenmenin gerçekleştirildiği sistemi göstermektedir. Bu sistemde katot olarak karbon keçe elektrot kullanılmıştır. Karbon keçe, yüzeyinin hidrofilik hale gelmesi için öncesinde 1 M HNO₃ sulu çözeltisinde 1 gün süreyle bekletilmiştir. Ayrıca florür tuzları içeren çözeltilerin kullanılması nedeniyle anodik yükseltgenme işlemi cam kaplar yerine yüksek yoğunluklu polietilen bir kap içerisinde gerçekleştirilmiştir.



Resim 3.2 Anodik yükseltgenme için kullanılan deney düzeneği.

Amorf yapıdaki TiO_2 'nin kristallenmesi için elektrotlar $500\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta (sıcaklık artış hızı: $3\text{ }^\circ\text{C/dk.}$) 3 saat süre için ısıl işleme tabi tutulmuştur. Uygulanan ısıl işlem sonucu elde edilen elektrotlar Ti-NTX-büyük şeklinde isimlendirilmiş olup burada 'X' uygulanan sıcaklığı $^\circ\text{C}$ cinsinden ifade etmektedir. Örneğin Ti-NT500-büyük, $0,15\text{ M HF}$ sulu çözeltisinde belirli bir süre için boyunca 20 V gerilim uygulanarak elde edilen ve sonra 400 ile $700\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıklar arasında ısıl muameleye tabi tutularak (3 saat) hazırlanan elektrodu ifade etmektedir.

Resim 3.3'de anodik yükseltgenmeyle hazırlanıp farklı sıcaklıklarda termal işlem uygulanan elektrotlar görülmektedir. Bu yöntemle hazırlanan fotoanotlar Ti/ TiO_2 NTHF-Xh-Y olarak kodlanmıştır. Burada "Xh" anodik yükseltgenme uygulama zamanını (saat) ve "Y" yakma sıcaklığını ifade etmektedir.

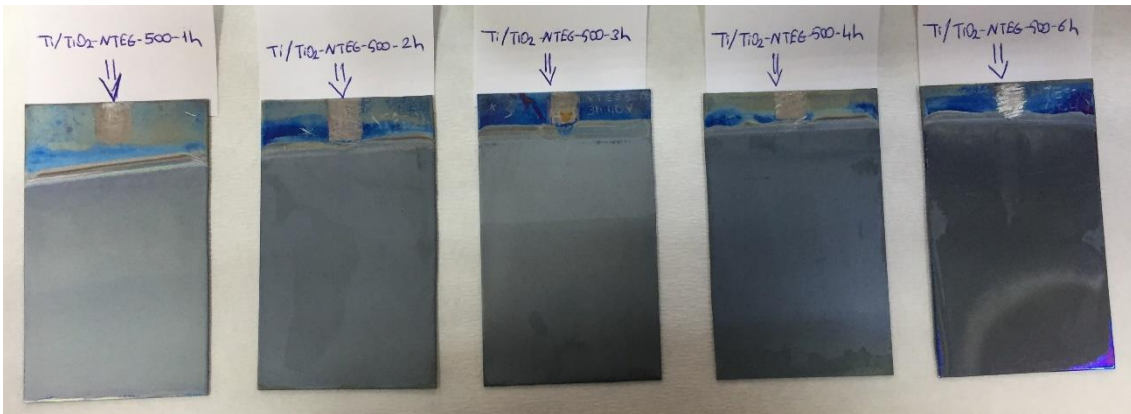


Resim 3.3 Deneysel çalışmalarda kullanılan Ti/TiO₂NTHF- Xh-Y çalışma elektrotları

3.2.3 Etilen Glikol Çözeltisinde Anodik Yükseltgenme ile Nanotüp Yapısında TiO₂ Hazırlanması

Anodik yükseltgenmenin gerçekleştirileceği çözelti, hacimce % 2 su + % 98 etilen glikol (EG) içeren çözeltide ağırlıkça % 0,3 olacak şekilde NH₄F çözülerek hazırlanmıştır. Hazırlanan bu elektrolit ortamında Ti levhalara 40 V'luk gerilim belirli bir süreyle uygulanarak anodik yükseltgenme gerçekleştirilmiştir. Bu işlem ile Ti levha yüzeyinde oluşan nanotüp şeklinde TiO₂ amorf yapıdadır.

Oluşan amorf yapının kristallenmesi için elektrotlar 500 °C de ısıtılma tabi tutulmuştur. Hazırlanan elektrotlar Ti/TiO₂-NTEG-Xh-Y şeklinde kodlanmış olup burada “Xh” anodik yükseltgenme için uygulanan gerilim süresini (saat) ve “Y” yakma sıcaklığını (°C) ifade etmektedir. Bu yöntemle hazırlanan fotoanotların resimleri Resim 3.3 gösterilmiştir.



Resim 3.4 Deneysel çalışmalarda kullanılan Ti/TiO₂NTEG-Xh-Y çalışma elektrotları

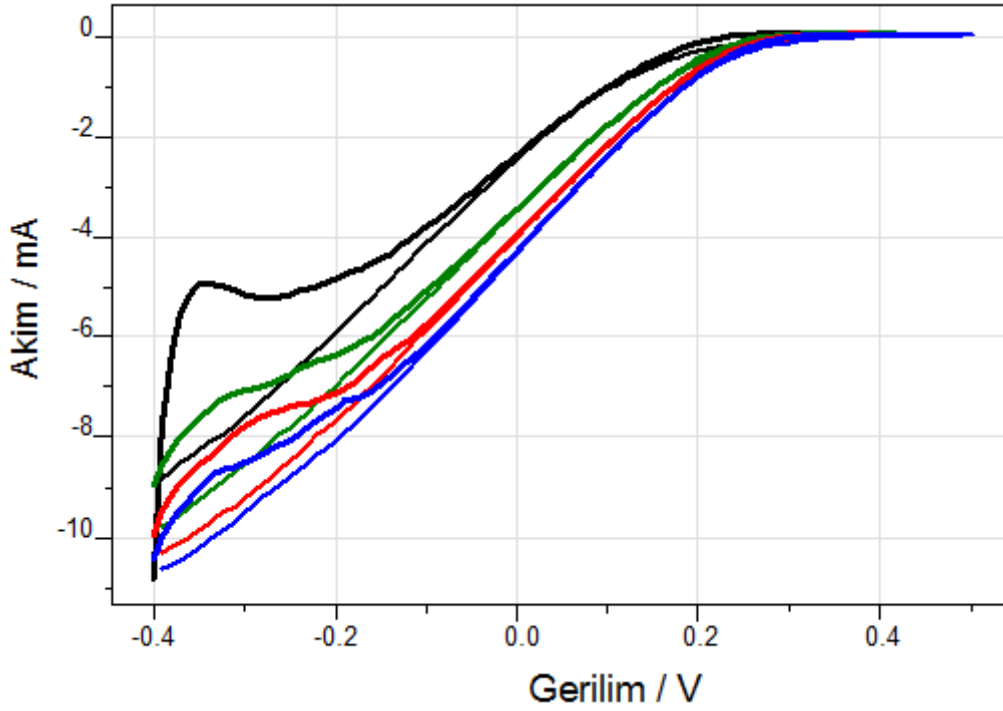
3.2.4 Nanotüp Yapılı TiO₂ Yüzeyine Pt Nanoparçacıklar Katkılanması

Anodik oksidasyonla etilen glikollü (EG) elektrolit ortamında elde edilen Ti/TiO₂NTEG-3h-500 elektrodunun Pt katkılama deneyleri, 0,25 mM platinik asit ve 25 mM H₂SO₄ içeren sulu çözeltide dönüşümlü voltametri (DV) tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Xing *et al.* 2010). -0,4 ile +0,5 V gerilim değerleri arasında ve farklı döngü sayılarıyla çözeltideki Pt⁺⁴ iyonları fotoanotlardaki TiO₂ nanotüplerin yüzeyine indirgenerek elektrokimyasal olarak katkılanmıştır. Referans elektrot olarak Ag/AgCl (3M KCl) ve karşıt elektrot olarak Ti levha (5x8 cm) kullanılmıştır. Resim 3.5'te DV yöntemi ile Pt parçacıklarının katkılanması gösterilmektedir.



Resim 3.5 DV yöntemi ile Pt nano parçacıklarının katkılanması

Şekil 3.1 dönüşümlü voltametrik olarak 4 döngüde Pt nanoparçacık katkılanmasına ait voltamogramları göstermektedir.



Şekil 3.1 Ti/TiO₂NTEG-3h-500 elektroduna dönüşümlü voltametrik olarak 4 döngüde Pt katkılılamaya ait voltamogramlar; siyah 1. Döngü, yeşil 2. Döngü, kırmızı 3. Döngü ve mavi 4. Döngü.

3.3. Karakterizasyon

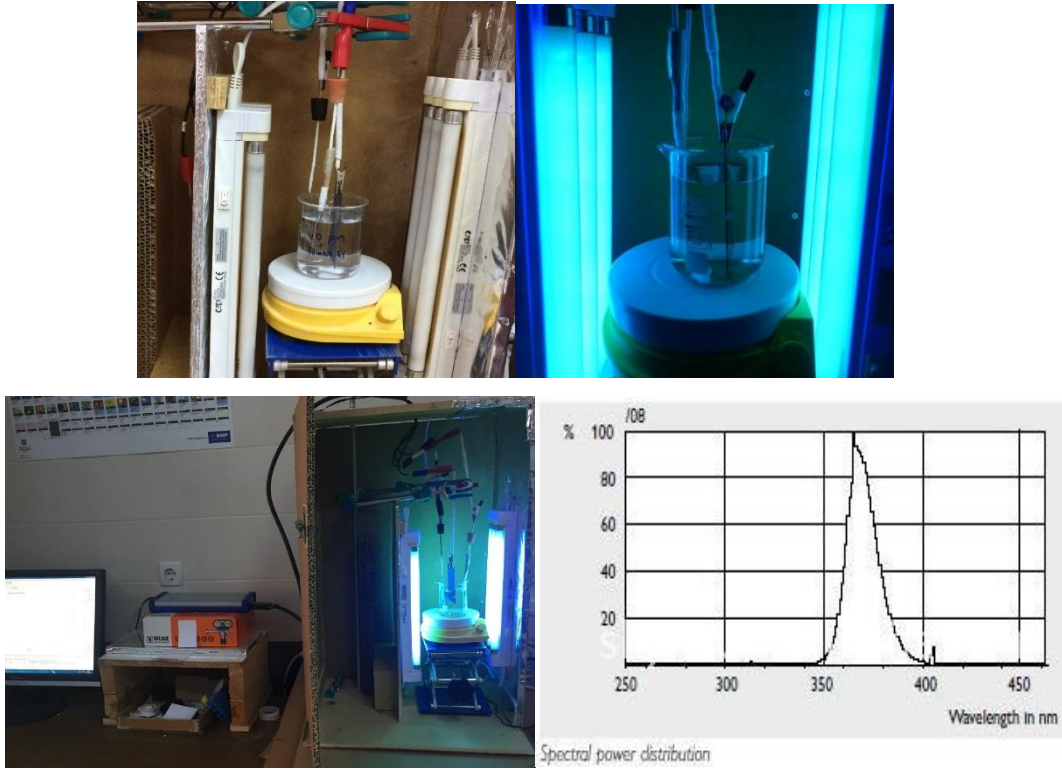
Üretilen fotoanotların yüzeyindeki TiO₂'lerin kristal fazlarının belirlenmesi için CuK α radyasyonlu (1,544 Å) Shimadzu marka (XRD-6000 model) X ışını kırınımı (XRD), difraktometresi kullanılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Ultra Plus model (Zeiss) cihazla gerçekleştirilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri FEI marka Nova NanoSEM 650 model cihazla gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüleri alınan fotoanotlar analiz öncesinde altın film tabakası ile kaplanmamıştır. SEM görüntüleri TLD, CBS dedektörler kullanılarak alınmıştır. EDAX spektrumları SEM sisteminde mevcut EDAX dedektörü ile elde edilmiştir. Fotoanotların fotoakım performansları UV ışığı altında kronoamperometrik olarak belirlenmiştir. Fotoakım değerlerinin belirlendiği elektrolit ortamı, aşağıda bahsedilen FEK bozundurma deneyleri ortamıdır.

3.4. Fotoelektrolitik Deney Sistemi

Fotoelektrokatalitik ve elektrokatalitik bozundurma deneyleri bilgisayar kontrollü potansiyostat-galvanostat (Ivium, CompactStat model) cihazına bağılı 3 elektrotlu elektrokimyasal sistemde gerçekleştirilmiştir. Sistemde çalışma elektrodu olarak Ti/TiO₂ fotoanotlar, karşı elektrot olarak Pt elek (gauze) ve referans elektrot olarak Ag/AgCl (3M KCl) elektrot kullanılmıştır. FEK ve FK deneylerinde ışın kaynağı olarak maksimum dalga boyu 365 nm olan 8W'lık 3'er adet UV floresan lambalar kullanılmıştır. FEK ve EK deney düzeneği Resim 3.6'da UV ışığının sırası ile kapalı ve açık olduğu durumlar için görülmektedir. Reaktör olarak kullanılan beherin sağ ve sol taraflarında 8W'lık 3'er adet UV floresan lamba bulunmaktadır. Fotoanotlar ile ışık kaynağı arasındaki mesafe 7 cm ve bu mesafeden fotoanot yüzeyine düşen ışın şiddeti yaklaşık 13 W/m²'dir. Bu değer 315-400 nm arasında ölçüm yapan bir proba sahip radyometre ile (Deltaohm, DO9721) belirlenmiştir.

Deneye başlamadan önce FEK sistemin termodinamik dengeye gelmesi için (karanlıkta ve gerilim uygulamadan) 10 dakika karıştırılmıştır. Ardından deneye başlanmış, deneyler sırasında da karıştırma işlemi (400 rpm) sürdürülmüştür. UV lambasının olduğu kabinin kapısı deney süresince kapalı tutulmuştur.

Deneyler suyun çözücü olarak ve havadaki oksijenin yükseltgen olarak kullanıldığı çevre dostu koşullarda gerçekleştirilmiştir. Parakuat ve dikuatın başlangıç derişimi 37,4 µM ve elektrolit olarak kullanılan Na₂SO₄'ın derişimi 50 mM'dır. Bozundurma deneyleri 150 mL lik borosilikat cam beher içinde 150 mL parakuat veya dikuat çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir.



Resim 3.6 UV ışığının kapalı (üst sol) ve açık (üst sağ) olduğu durumlarda fotoelektrokatalitik deney düzeneği ve bilgisayar kontrollü FEK deney düzeneğinin tamamı (alt). Sağ altta ise UV lambanın spektrumunu göstermektedir.

3.5 Analitik Teknikler

Parakuat ve dikuatın bozundurulmasının takibi morötesi-görünür bölge (UV-Vis) (Shimadzu, UV-1700 model) spektrofotometre kullanılarak yapılmıştır. Parakuat ve dikuatın kantitatif ölçümleri için standart çözeltilere ait absorpsiyon değerlerinden elde edilen doğrusal kalibrasyon grafiğinden yararlanılmıştır. Bozundurma deneylerinden belirli zamanlarda (0, 30, 60, 120 ve 180. dakikalarda) alınan pestisit numunelerinin derişimleri izlenerek ilgili maddenin (substratın) bozunmasına ait % dönüşüm değerleri hesaplanmıştır. % dönüşüm hesaplamaları aşağıda belirtildiği gibidir.

$$\% \text{ Dönüşüm} = (\text{Reaksiyona giren substratın ppm'i} / \text{başlangıçtaki substratın ppm'i}) \times 100$$

Bazı bozundurma deneyleri sonunda mineralize olan karbon miktarı toplam organik karbon (TOK) cihazı ile (Shimadzu, TOC-L Series model) tespit edilmiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 Fotoanaotların Karakterizasyonu

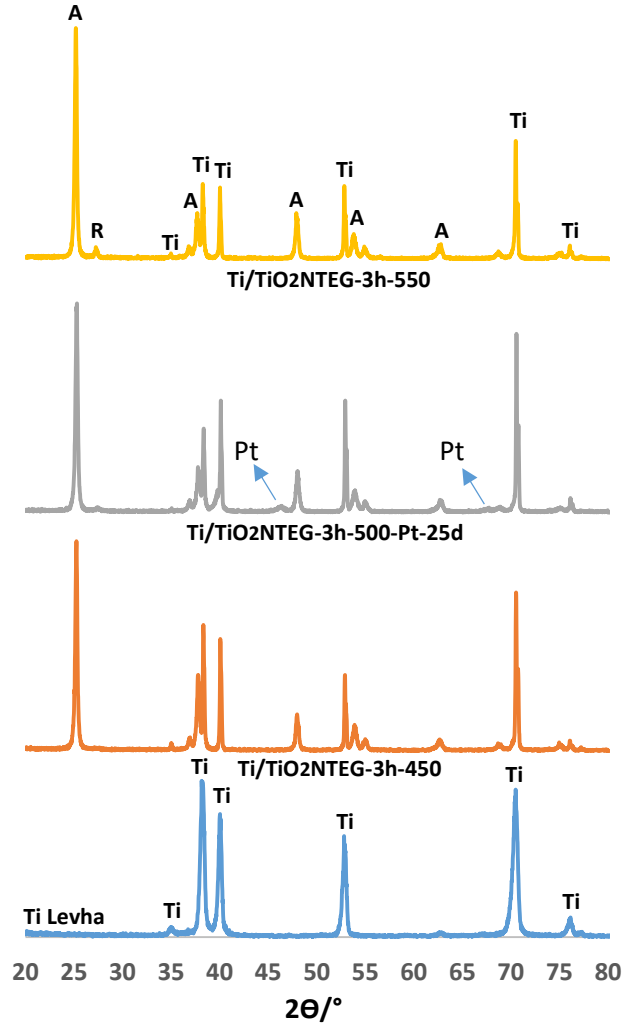
Termal yükseltgenme ile hazırlanan ve nanotüp yapısında olmayan Ti-500 fotoelektrodu karşılaştırma amacıyla kullanılmıştır. Bu elektroda ait karakterizasyon sonuçlarına önceki çalışmalardan ulaşılabılır (Özcan vd. 2013; Özcan ve Ark. 2017). Bu elektrot yüzeyi ince bir TiO₂ film tabakası ile kaplıdır.

XRD analizlerinden $2\Theta = 27,5^\circ, 36,5^\circ, 41,0^\circ, 54,1^\circ$ ve $56,5^\circ$ 'deki pik değerleri rutil faza, $2\Theta = 25,58^\circ, 38,08^\circ, 48,08^\circ$ ve $54,58^\circ$ 'deki pik değerleri anataz faza (Yurdakal vd. 2013) ve $2\Theta = 34,95^\circ, 38,25^\circ, 40,05^\circ$ ve $52,90^\circ$ 'deki pik değerleri de işlenmemiş (TiO₂ içermeyen) titanyum levhaya aittir (Özcan vd. 2017). Ayrıca $2\Theta = 39,8^\circ, 46,2^\circ$ ve $67,5^\circ$ 'deki pik değerleri metalik platine aittir. Ti/TiO₂-500 elektrodu üzerinde az miktarda TiO₂ yer aldığından, ona ait XRD pikleri oldukça zayıftır ve bu TiO₂'ler rutil fazdadır (Özcan vd. 2013).

Etilen glikol çözeltilisinde anodik yükseltgenme ile hazırlanan ve farklı sıcaklıklarda (450-550 °C) ısı muameleye tabi tutulan nanotüp yapıları Ti/TiO₂NTEG-1h-x fotoanotların (Ti/TiO₂NTEG-3h-450, Ti/TiO₂NTEG-3h-500-Pt-25d ve Ti/TiO₂NTEG-3h-550) XRD difraktogramları Şekil 4.1'de gösterilmektedir. İşlenmemiş titanyum levhadan elde edilen XRD difraktogramları da karşılaştırma amacıyla eklenmiştir. Bir başka deyişle, hazırlanan fotoanotlar hem TiO₂'nin fazlarına, hem de Ti levhaya ait pikler içerir. Levha yüzeyinde TiO₂ miktarı arttıkça Ti levhaya ait pik şiddeti düşerken, TiO₂'ye ait pik şiddeti artmaktadır.

Bu elektrodların XRD difraktogramları incelendiğinde, hazırlanan tüm anotlardaki TiO₂'nin anataz faz yapısında olduğu görülür. Bununla birlikte çok düşük şiddette rutil faza ait pikler de mevcuttur. Bu sonuç, malzemenin neredeyse tamamen anataz faz yapısında ve eser miktarda rutil faz içerdiğini göstermektedir. TiO₂'nin termodinamik olarak en kararlı fazı rutildir, bu yüzden ısı muamele sıcaklığının artışı ile rutil faza ait pik şiddeti de artmaktadır. Özellikle 550 °C'de yakılanın piki diğerlerine nazaran

belirgindir. Termal muamele görmemiş TiO_2 amorf yapıdadır ve XRD’de TiO_2 ’ye ait pik vermez (Özcan vd. 2017). Sıcaklık artışı ile anataz faza ait pik şiddeti de artmıştır (bkz Çizelge 4.1) ve bu durum muamele sıcaklığının artması ile kristalinize olan TiO_2 miktarının artması ile açıklanabilir.



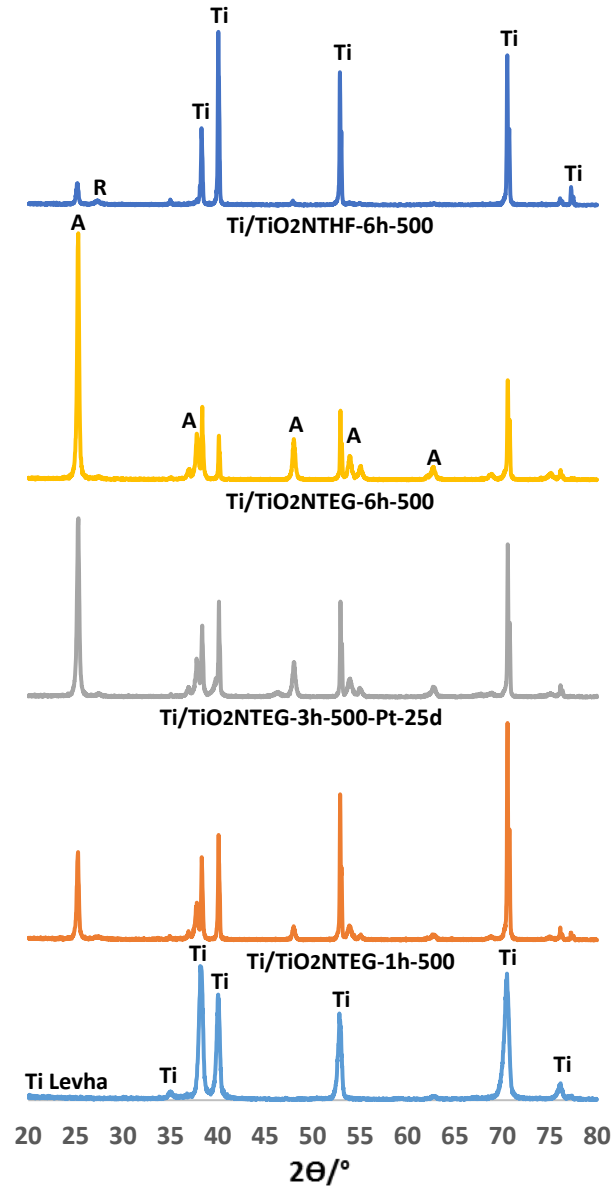
Şekil 4.1 Ti levha, $\text{Ti/TiO}_2\text{NTEG-3h-450}$, $\text{Ti/TiO}_2\text{NTEG-3h-500-Pt-25d}$, $\text{Ti/TiO}_2\text{NTEG-3h-550}$, elektrotların XRD’leri.

$\text{Ti/TiO}_2\text{NTEG-3h-500}$ elektrodu hazırlandıktan sonra, üzerine DV tekniği ile farklı döngülerde Pt katkılanmıştır. Dört döngülü olana ait XRD’de, TiO_2 yüzeyindeki platin miktarının düşük olması sebebiyle, platine ait pikler gözlenmemiştir (XRD’si verilmedi). Ancak yüksek miktarda Pt içeren $\text{Ti/TiO}_2\text{NTEG-3h-500-Pt-25d}$ elektrodunda belirgin şekilde kübik formdaki metalik platine ait pikler görülmüştür (Şekil 4.1. ve Şekil Ek 1) (ileride tartışılacak olan SEM resimlerinden de platinin kübik formu kanıtlanmıştır.).

Şekil 4.2’de etilen glikol çözeltisinde ve farklı anodik yükseltgenme süreleri için (1, 3 ve 6 saat) hazırlanan nanotüp yapıları TiO_2 içeren Ti levhaların tümünün $500\text{ }^\circ\text{C}$ ’de yakılmış hallerinin XRD’sini göstermektedir. HF çözeltisinde hazırlanmış olan Ti/ TiO_2 -NTHF-500-6h elektrodun XRD’si kıyaslama amaçlı eklenmiştir. Tüm fotoanotlardaki TiO_2 anataz kristal fazında olup, eser miktarda rutil fazı içermektedir. Anodik yükseltgenme ile fotoanot hazırlama süreleri arttıkça anataz pik şiddetleri belirgin bir şekilde artış göstermiştir. Tüm fotoanotların ısı muamele sıcaklığı aynı olduğundan tüm TiO_2 ’lerin kristallenme dereceleri de benzerdir. Bu yüzden pik şiddetindeki artış (alan değerleri Çizelge 1’dedir), Ti yüzeyindeki TiO_2 miktarı, dolayısıyla nanotüplerin uzunluğu ile ilişkilidir. Uzun süre anodik yükseltgenme ile hazırlanan nanotüplerin boyu daha uzun olması beklenmelidir. Bu durum, anodik yükseltgenme süresi arttıkça Ti metaline ait XRD pik şiddetlerinin azalmasından da görülebilir.

HF çözeltisinde anodik yükseltgenme ile hazırlanan elektrodun pik şiddeti, diğerlerine göre çok düşük olması, bu yöntemle hazırlanan elektrot yüzeylerindeki TiO_2 nanotüp uzunluğunun da daha kısa olduğuna işaret eder.

Çizelge 4.1 fotoanotların kristal fazlarını, bu fazlara ait pik alanlarını (101) ve Scherrer denkleminden belirlenen birincil parçacık boyutlarını vermektedir. Bazı fotoanotların rutil pikine ait alan değeri çok düşük olduğundan hesaplanmıştır. Tüm elektrodların anataz pikine ait birincil parçacık boyutları birbirine yakın olup yaklaşık 35 nm ’dir. Bu değer, yaklaşık olarak TiO_2 nanotüplerin duvar kalınlığı kadardır (Bkz. Çizelge 4.2). Rutil pikleri çok düşük olduğundan, ona ait sonuçlar yeterince güvenilir olmamakla birlikte birincil parçacık boyutları 23 ile 43 nm arasındadır. Ti/ TiO_2 -NTEG-3h-500-Pt-25d elektrodundaki Pt’nin birincil parçacık boyutu 28 nm ’dir.

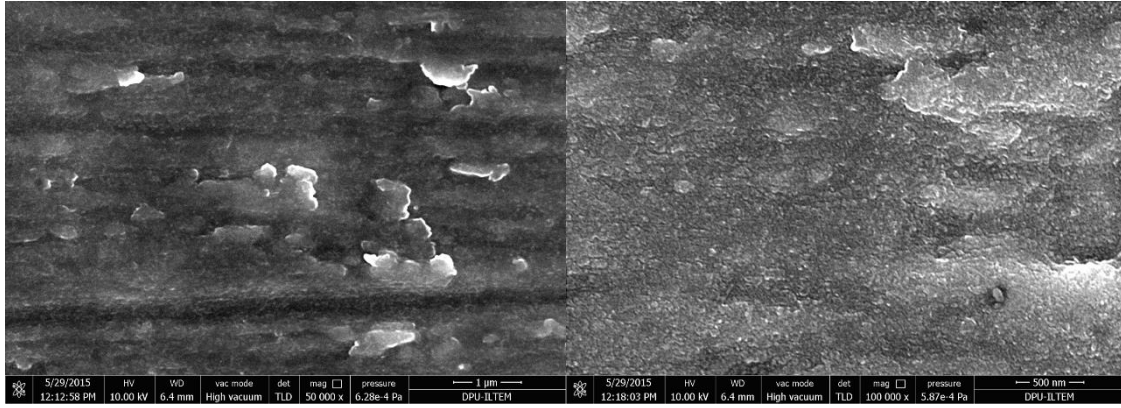


Şekil 4.2 Ti levha, Ti/TiO₂NTEG-1h-500, Ti/TiO₂NTEG-3h-500-Pt-25d, Ti/TiO₂NTEG-6h-500 ve Ti/TiO₂NTHF-6h-500 elektrotların XRD'leri.

Çizelge 4.1 Hazırlanan anotların kristal fazları, pik (101) alanları ve birincil parçacık boyutları

Elektrot	kristal fazı	anataz faz alanı	rutil fazın alanı	birincil parçacık boyutu (nm) (A)	birincil parçacık boyutu (nm) (R)	birincil parçacık boyutu (nm) (Pt)
Ti/TiO ₂ NTEG-3h-450	A	423		37		
Ti/TiO ₂ NTEG-3h-500-Pt-25d	A + R	450		33		28
Ti/TiO ₂ NTEG-3h-550	A + R	477	14	35	43	
Ti/TiO ₂ NTEG-1h-500	A + R	194	8	35	22	
Ti/TiO ₂ NTEG-6h-500	A + R	558	3	38	37	
Ti/TiO ₂ NTHF-6h-500	A + R	48	15	32	23	

Şekil 4.3 500 °C'de Ti levhanın termal yükseltgenmesi ile hazırlanan Ti-500 fotoanodunun SEM görüntüsünü vermektedir. Ti levha yüzeyindeki TiO₂'ler hafif pürüzlü bir film halinde yer almaktadır.



(a)

(b)

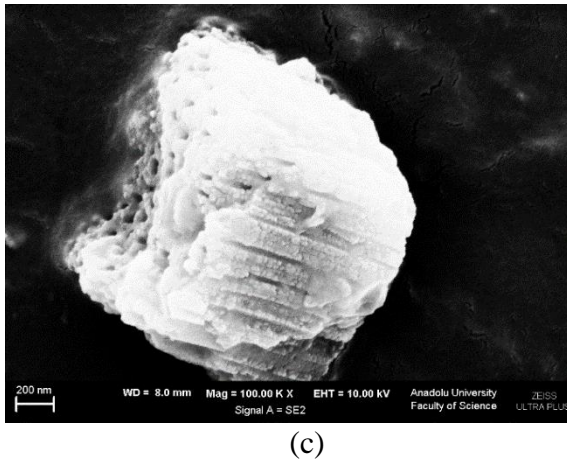
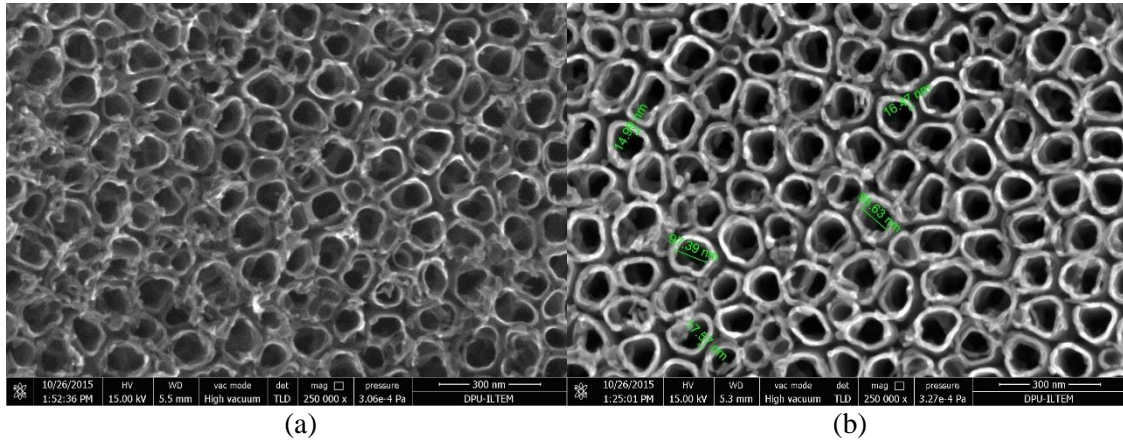
Şekil 4.3 Ti/TiO₂-500 fotoanodunun SEM görüntüsü. Büyütme: 50000 (a) ve 100000 (b).

HF çözeltisinde anodik yükseltgenme ile hazırlanan fotoanotların SEM görüntüleri Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Şekil 4.4a ve b, deki SEM görüntüleri sırasıyla Ti/TiO₂NTHF-1h-amorf ve Ti/TiO₂NTHF-1h-500 fotoanotlarına aittir. Her iki görüntünün benzer olması, 500 °C'de yakma sıcaklığının, nanotüp boyutları üzerinde önemli bir değişikliğe sebep olmadığını göstermektedir. Bu yöntemle hazırlanan nanotüpler, birbirleri ile bağımsız bir oluşum göstermiştir. Bir başka deyişle, nanotüpler arasında boşluklar mevcut olup, ortak duvara sahip değildirler. Fotoanotlar üzerindeki nanotüplerin ölçülerine ait veriler Çizelge 4.2'de verilmiştir. Nanotüpler oldukça homojen dağılımlı, et kalınlığı ince (~14 nm) ve iç boşluk hacmi (~90 nm) yüksektir. Tüm bu özellikler bu levhaların oldukça yüksek yüzey alanına sahip olduğunu gösterir.

HF içerisinde 6 saat anodik yükseltgenme ile hazırlanan Ti/TiO₂NTHF-6h-650 fotoanotunun yan kesit SEM görüntüsü, etilen glikolde hazırlanan elektrotların tüp uzunlukları ile kıyaslanmak amacıyla verilmiştir. Bu kesitten, bu nanotüp uzunluğu ~1 µm olduğu belirlenmiştir.

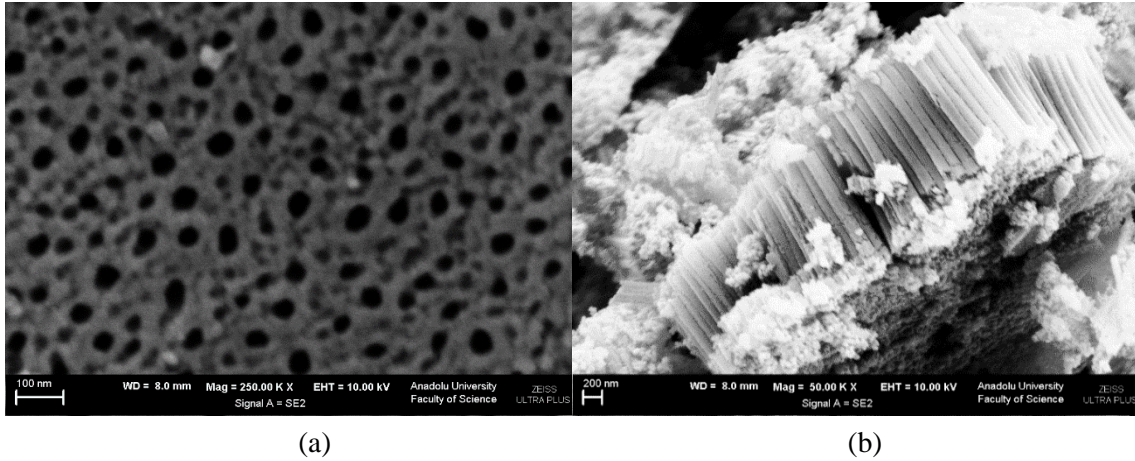
Çizelge 4.2 Fotoanotların duvar kalınlıkları, iç çapları ve tüp uzunlukları

Elektrot	NT duvar kalınlığı (nm)	NT iç çapı (nm)	Tüp uzunluğu (µm)	Pt çapı (nm)
Ti/TiO ₂ NTEG-1h-500	35	43	1,7	
Ti/TiO ₂ NTEG-2h-500	30	47		
Ti/TiO ₂ NTEG-3h-500	35	60		
Ti/TiO ₂ NTEG-4h-500	35	47	9,8	
Ti/TiO ₂ NTEG-6h-500	20	80	11	
Ti/TiO ₂ NTHF-6h-500	14	90		
Ti/TiO ₂ NTHF-6h-650	30	75	1,0	
Ti/TiO ₂ NTEG-3h-500-Pt-4d	35	60		80
Ti/TiO ₂ NTEG-3h-500-Pt-25d	40	60		150



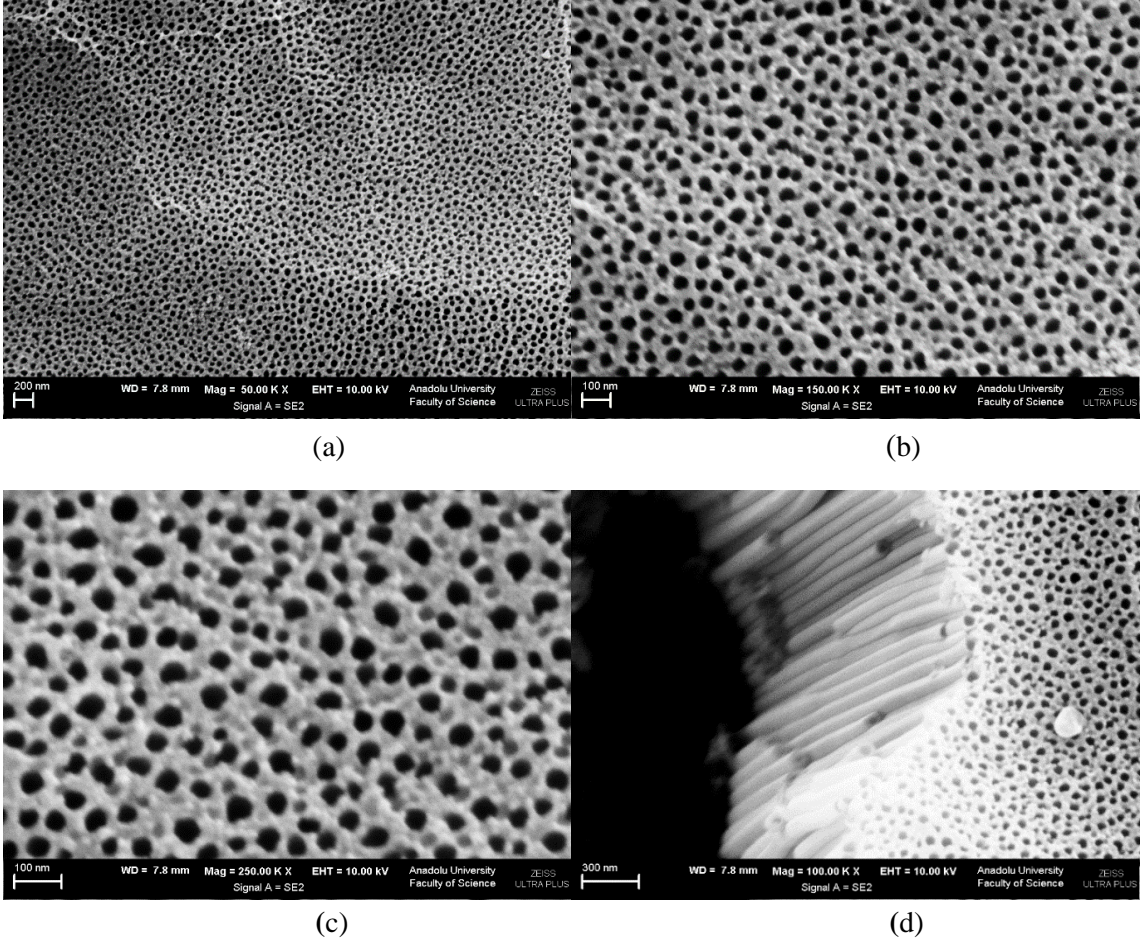
Şekil 4.4 a) Ti/TiO₂NTHF-1h-amorf, b) Ti/TiO₂NTHF-1h-500 ve c) Ti/TiO₂NTHF-6h-650 fotoanotlarının SEM görüntüleri.

Şekil 4.5'te EG çözeltisinde anodik yükseltgenme ile hazırlanan Ti/TiO₂NTEG-1h-500 elektrotunun SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.5a'daki resim, nanotüplerin üstten görüntüsü iken, Şekil 4.5b'deki yandan görüntüsüdür. Ti levha üzerindeki TiO₂ nanotüpler homojen bir dağılım göstermiştir (Şekil 4.5a). Nanotüplerin et kalınlığı yaklaşık 35 nm iken, iç boşluk çapı yaklaşık 43 nm'dir. Yandan kesit görüntüsüne göre ortalama nanotüp uzunluğu ise 1,7 µm'dir.



Şekil 4.5 Ti/TiO₂NTEG-1h-500 anodunun SEM görüntüleri. Büyütme: 50000 (a) ve 100000 (b).

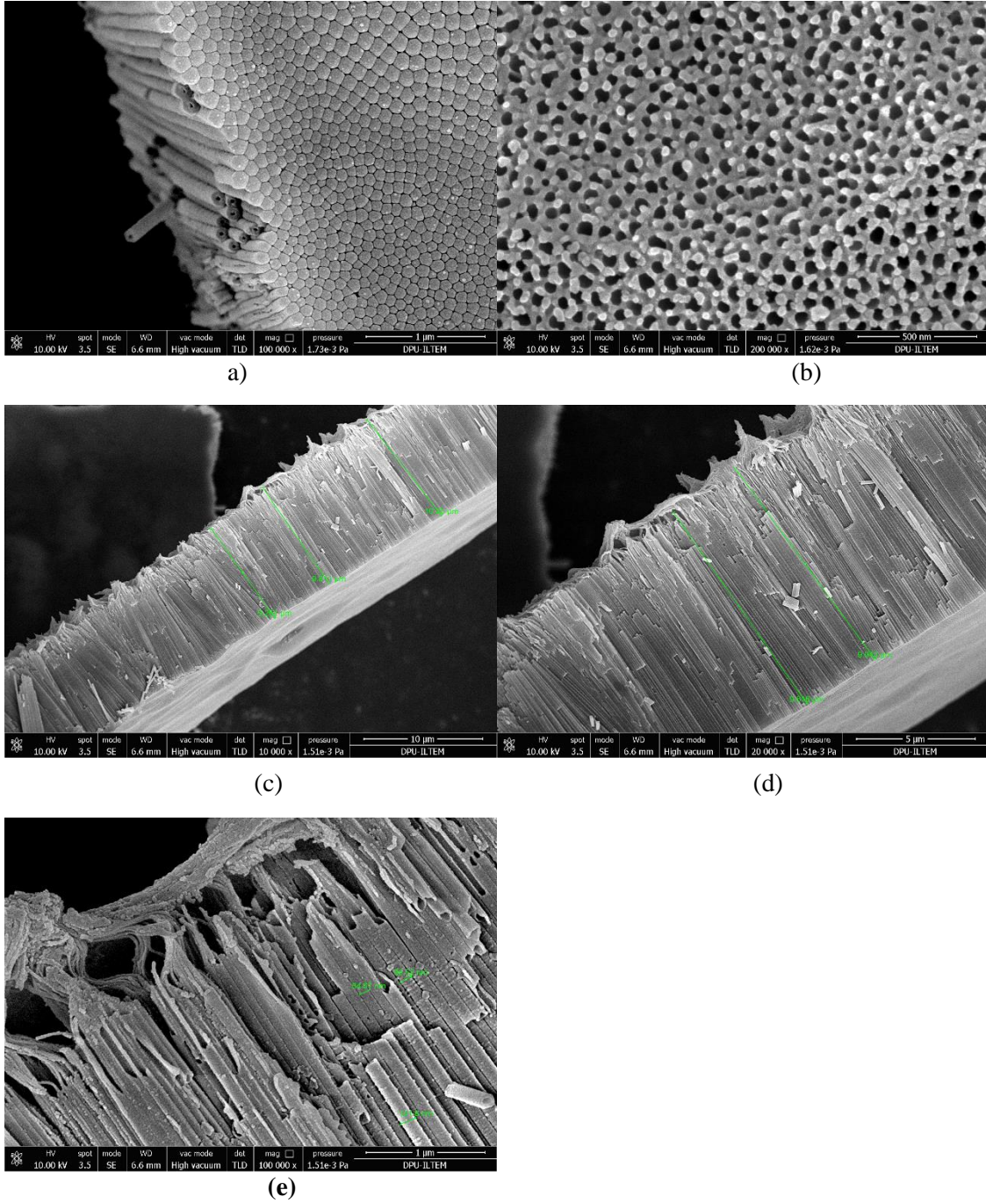
Ti/TiO₂NTEG-2h-500 fotoanodunun SEM görüntüleri Şekil 4.6'te görülmektedir. Şekil 4.6a-c'de aynı resmin, farklı büyütme görüntüleri iken, Şekil 4.6d, malzemenin yan kesitten görüntüsüdür. Nanotüpler Ti levha yüzeyinde oldukça homojen dağılmıştır. Yan kesitteki kırılan nanotüplerin görüntüsünden de nanotüplerin, oldukça alt kısımlara kadar ilerlediği anlaşılmaktadır. Ancak, alt kısımlardaki nanotüplerin iç çapları daha dardır. Bu durum, nanotüp oluşumunun dıştan içe doğru olmasının sonucudur.



Şekil 4.6 Ti/TiO₂NTEG-2h-500 anodunun SEM görüntüleri. Büyütme oranı 50000 (a), 150000 (b), 250000 (c) ve yan kesit görüntüsü (d).

Ti/TiO₂NTEG-4h-500 fotoanodunun SEM görüntüleri Şekil 4.7’te görülmektedir. Şekil 4.7a, nanotüplerin arkadan, Ti lavhadan koştugu yerdeki görüntüsüdür. Bu resimden de görüldüğü gibi, tüm Ti yüzeyi nanotüple çevrilmiştir. Şekil 4.7b ise bu elektrodun üstten görüntüsüdür. Şekil 4.7a ve b’den de görüldüğü gibi, nanotüpler homojen bir dağılım göstermiştir. Şekil 4.7c-e, Ti/TiO₂NTEG-4h-500 fotoanodunun farklı büyütme yandan kesit görüntüleridir. Nanotüp uzunluğu yaklaşık 9,8 µm olup, bu boyut geniş bir aralıkta sürmektedir (Şekil 4.7c). Bu nanotüp uzunluğu, 4 saat anodik yükseltgenme ile oluştuğundan, bir saat anodik yükseltgenme ile hazırlanan Ti/TiO₂NTEG-1h-500’den çok daha uzundur. Şekil 4.7e’de üst kısma yakın bir kesitin büyütülmüş halinden de görüldüğü gibi, levha üzerinde yer yer tüylenmeler mevcuttur. Muhtemelen bu tüylenmeler, malzemenin etkin yüzey alanını düşürdüğü için levhanın fotoaktivitesini düşürücü bir etki gösterecektir. Nanotüp et kalınlığı ile iç boşluk çapı değerleri

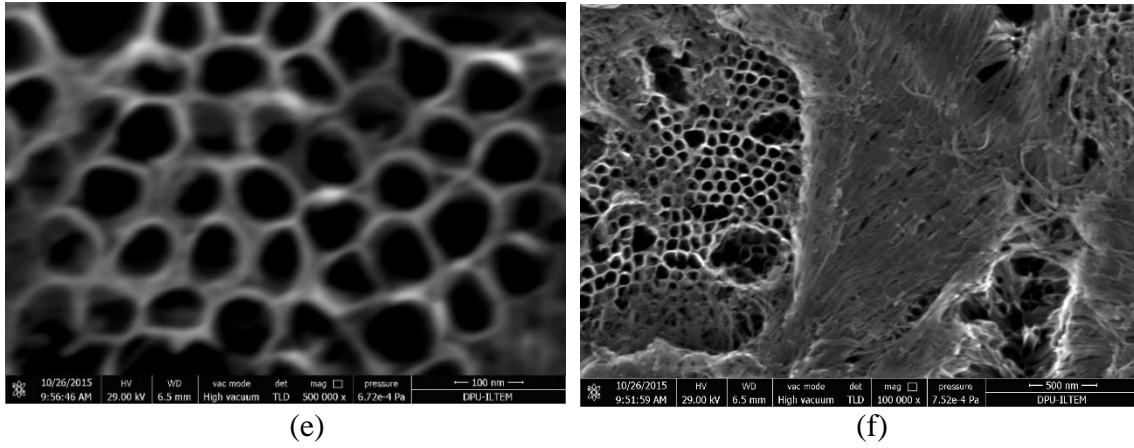
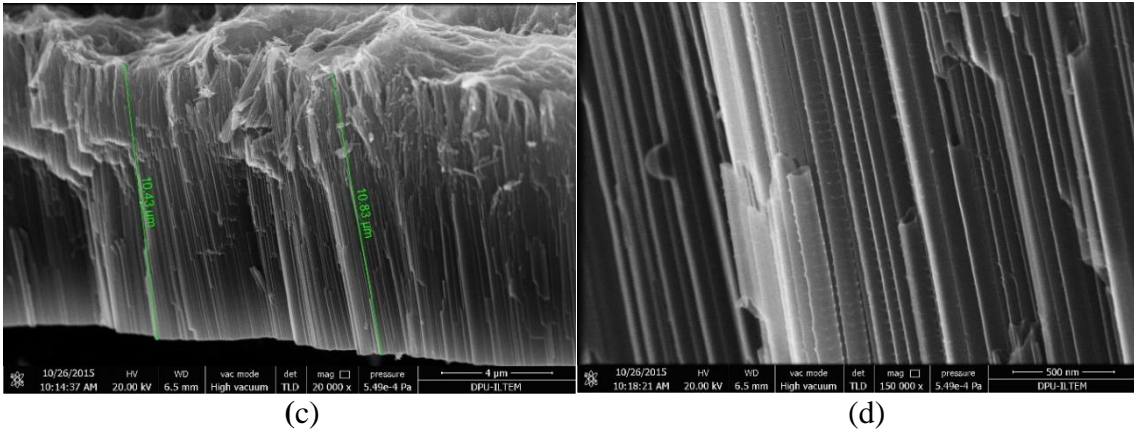
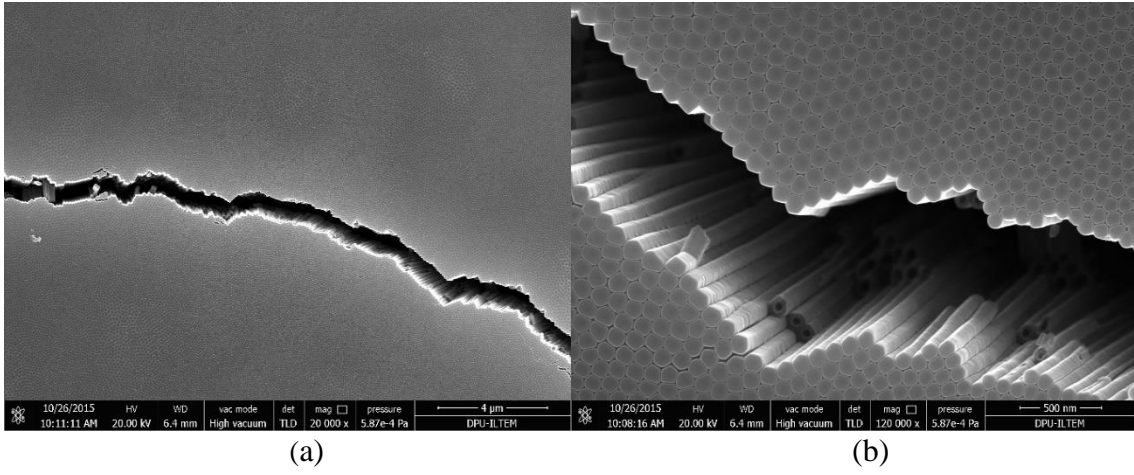
Ti/TiO₂NTEG-1h-500 elektrodunkine yakındır (sırasıyla ~35 ve ~47 nm). Ancak bu değerler nanotüpün en diplerinde, et kalınlığı daha kalın ve iç boşluk çapı daha incedir (sırasıyla ~38 ve ~27 nm, Çizelge 4.2).



Şekil 4.7 Ti/TiO₂NTEG-4h-500 anodunun SEM görüntüsü.

Şekil 4.8 anodik oksidasyon ile 6 saatte elde edilen elektrodun (Ti/TiO₂NTEG-6h-500) kırılmış ve çatlamış kısımların alt kısmından (Şekil 4.8a,b), yandan (Şekil 4.8ac,d) ve üstten (Şekil 4.8e) çekilmiş SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 4.8c’de net olarak görüldüğü gibi, uzun süre (6 saat) anodik yükseltgenme ile hazırlandıklarından nanotüp boyları en uzun olan elektrottur (yaklaşık 11 µm). Çizelge 4.2’deki veriler, anodik yükseltgenme süresi ile nanotüp uzunluğu artışı arasında doğrusal bir ilişki olduğunu gösterir. Benzer ilişki XRD analizlerindeki pik şiddetlerinden de görülmüştü. Ayrıca aynı anodik yükseltgenme süresinde ancak HF çözeltisinde hazırlanan elektrot (Ti/TiO₂NTHF-6h-500), etilen glikol içerisinde hazırlanandan Ti/TiO₂NTEG-6h-650) çok daha kısa boylu TiO₂ nanotüp boylarına sahiptir.

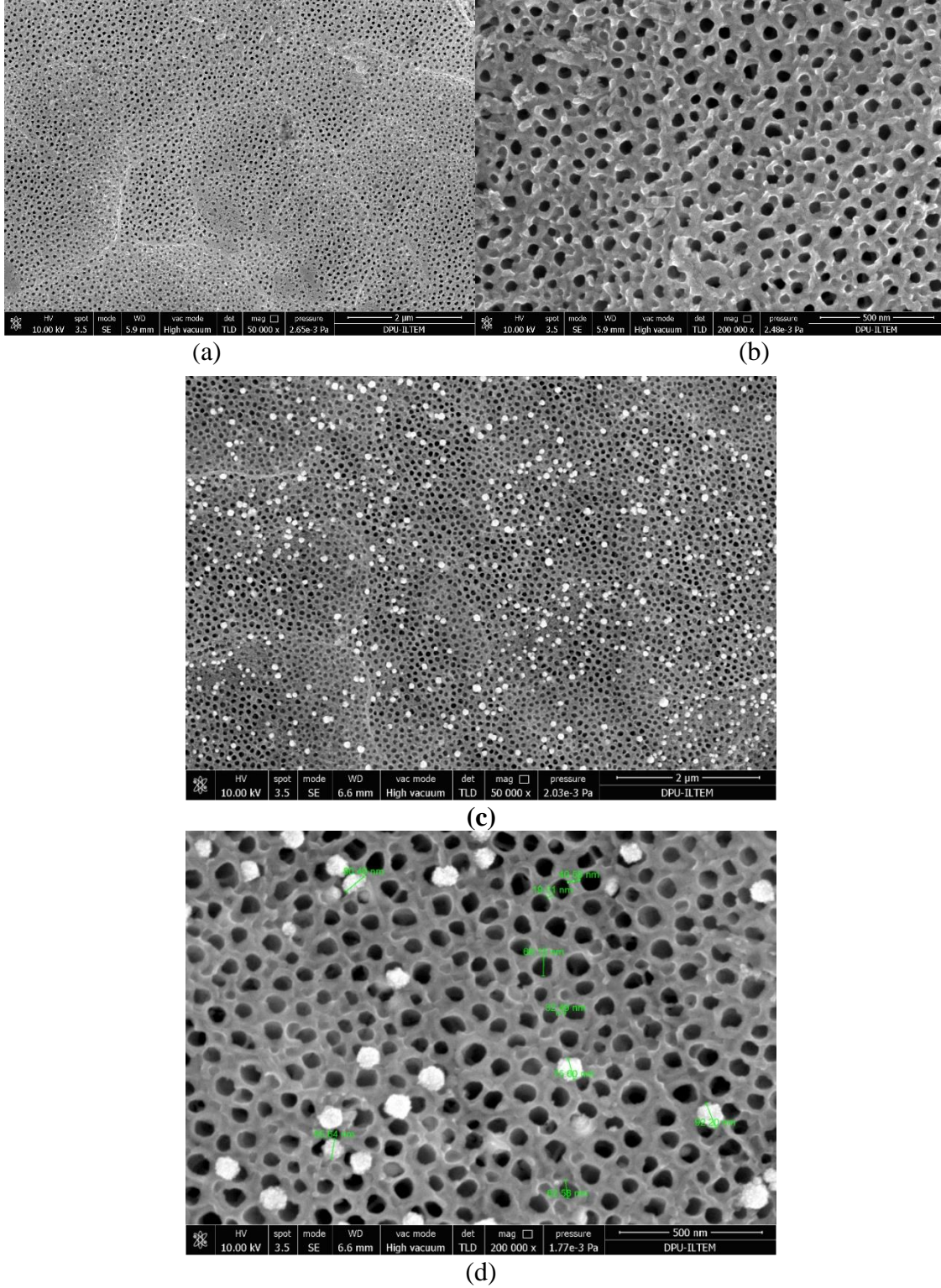
Levha yüzeyinde çoğunlukla oldukça düzgün dağılımlı bölgeler yer alsa da (Şekil 4.8e), yer yer tüylenmeler de (Şekil 4.8f) mevcuttur. Bu durum uzun süre anodik yükseltgenmeye maruz kalan levhalarda daha fazla oluşmaktadır. Bu levhadaki nanotüplerin et kalınlığı diğerlerinden daha ince (~20 nm) ve iç boşluk çapı daha büyüktür (~80 nm, Çizelge 4.2).



Şekil 4.8 Ti/TiO₂NTEG-6h-500 anodunun SEM görüntüleri.

Ti/TiO₂NTEG-3h-500 ve Ti/TiO₂NTEG-3h-500-Pt-4d fotoanotlarının SEM görüntüsünü Şekil 4.9’da verilmiştir. Her iki fotoanot da aynı nanotüp morfolojisine sahiptir, zira elektrot yüzeyinde nanotüp oluşumundan sonra dönüşümlü voltametrik olarak Pt ile katkılanmıştır. Platinler, ince bir film olarak değil, nanoparçacık şeklindedir. TiO₂ nanotüpler ve yüzeyindeki Pt nanoparçacıkları homojen dağılımlıdır. Pt nanoparçacıkları

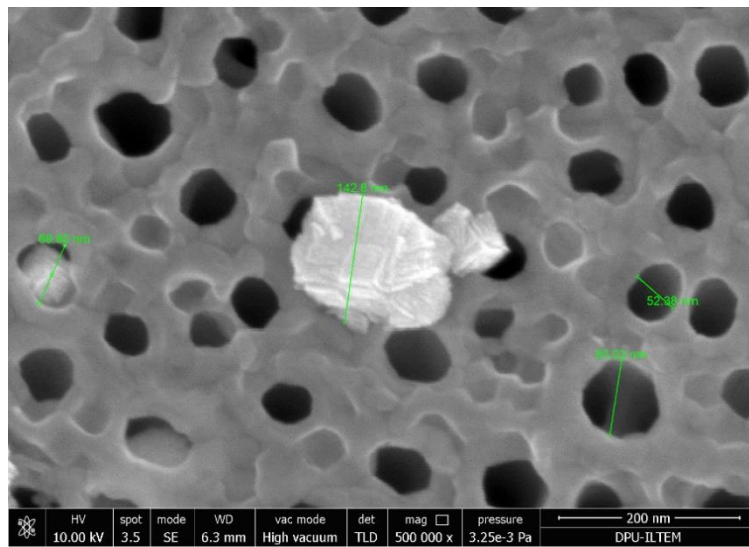
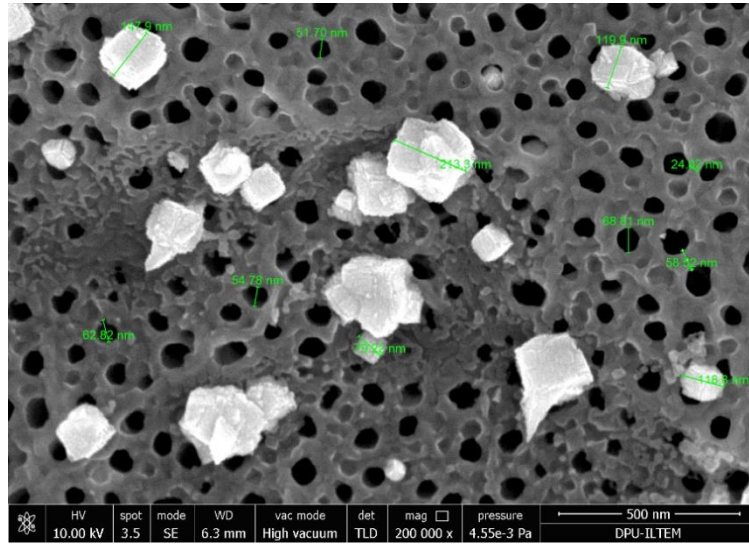
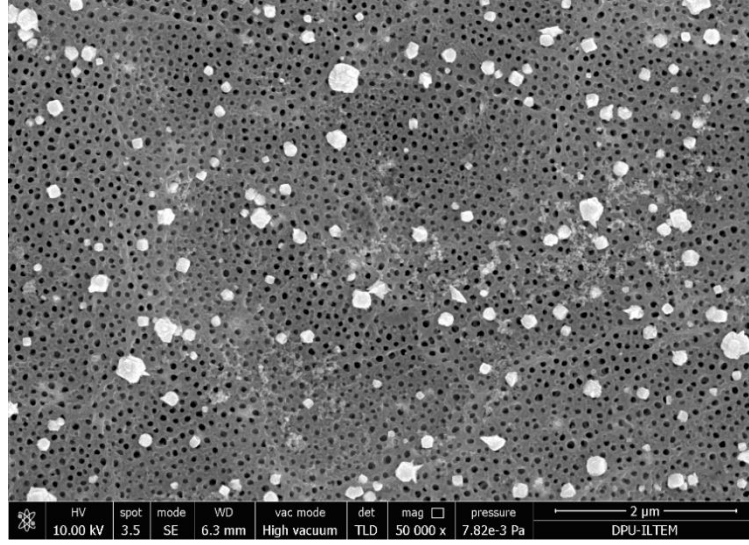
genellikle en dış yüzeyde yer almakla birlikte, yer yer nanotüp ağzında oluşmuştur. Bu elektrotların nanotüp et kalınlığı ve iç boşluk hacmi sırasıyla 35 ve 60 nm'dir (Çizelge 4.2). Pt nanoparçacıkların ortalama çapı ise yaklaşık 80 nm'dir.



Şekil 4.9 Ti/TiO₂NTEG-3h-500 (a ve b) ve Ti/TiO₂NTEG-3h-500-Pt-4d (c ve d) fotoanotlarının SEM görüntüleri.

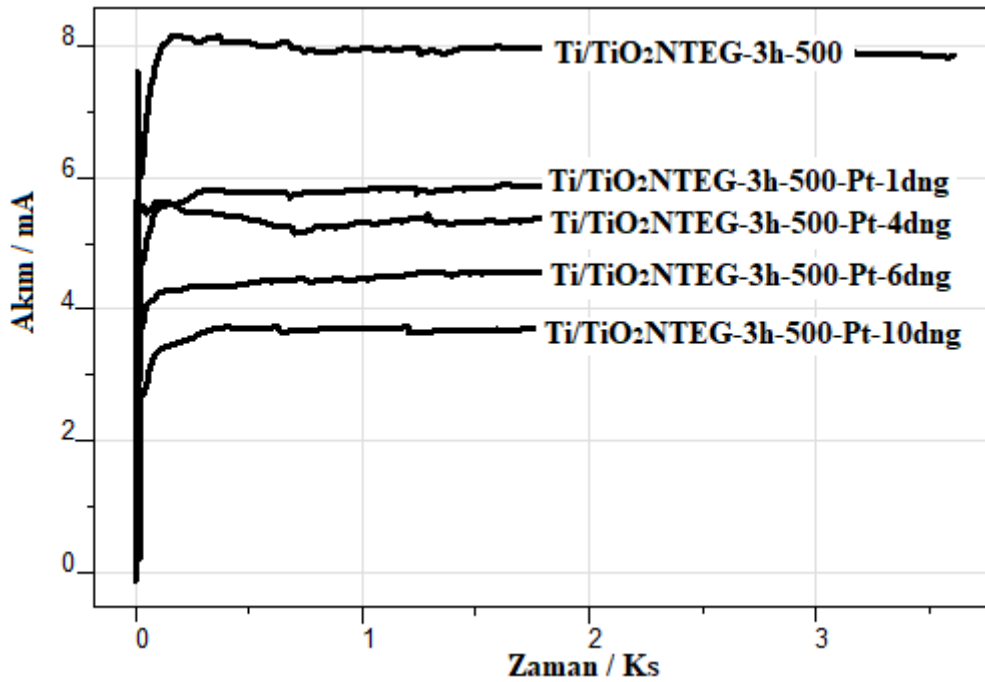
Şekil 4.10, Ti/TiO₂NTEG-3h-500-Pt-25d fotoanodunun farklı büyüklükteki SEM görüntülerini vermektedir. Bu elektrotaki TiO₂ nanotüp morfolojisi yaklaşık olarak Ti/TiO₂NTEG-3h-500-Pt-4d'ninki ile aynı olmakla birlikte, Pt nanoparçacıkların morfolojisi oldukça farklıdır. Pt nanoparçacık sayısı pek değişmemekle birlikte, nanoparçacık çapları belirgin bir şekilde büyümüştür. Ayrıca Pt nanoparçacık büyüklükleri birbirinden oldukça farklı olup, heterojen bir dağılım gösterir. Bu durum döngü sayısının artması ile ilk başta oluşan nanoparçacıkların, yeni parçacık oluşturmak yerine, daha da büyümeyi tercih ettiğini gösterir.

Ti/TiO₂NTEG-3h-500-Pt-25d elektrodundaki Pt nanoparçacık çapı yaklaşık 150 nm'dir (Çizelge 4.2). Ayrıca Pt nanoparçacıkları kübik kristaller şeklinde olduğu oldukça belirgindir. Bu sonuç XRD analizi sonucu ile de uyumludur. Daha önceki çalışmamızda Özcan vd. (2017), TiO₂ nanotüp yüzeyleri fotoindirgenme yöntemi ile Pt ile katkılanmış ve çok daha küçük ve heterojen dağılımlı Pt nanoparçacıkları elde edilmişti.



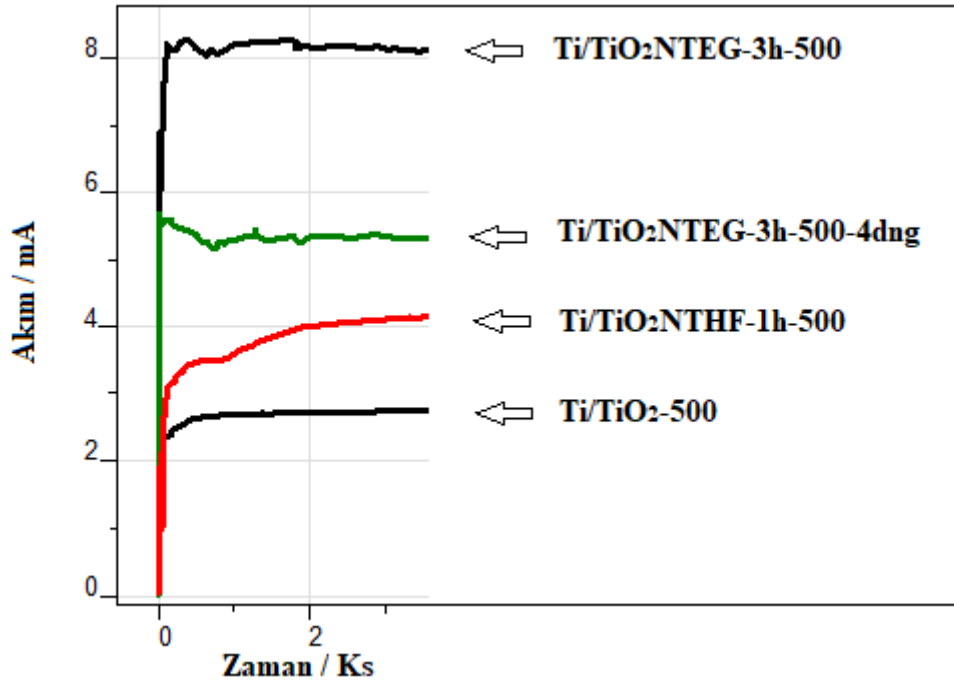
Şekil 4.10 Ti/TiO₂NTEG-3h-500-Pt-25d anodunun SEM görüntüleri.

Şekil 4.11 Ti/TiO₂NTEG-3h-500 elektrotlarına CV yöntemle Pt katkılı olduğunda fotoakım değerlerindeki değişmeyi göstermektedir. Pt katkılama oranı arttıkça fotoakım değerlerinin giderek azalmaya başladığı görülmektedir. Bu durum TiO₂ yüzeyindeki Pt miktarı arttıkça doğrudan TiO₂ yüzeyine düşen ışık miktarının azalmasıyla ilişkilendirilebilir. Bununla beraber belli miktarda Pt nanoparçacıklarının TiO₂ yüzeyinde bulunması fotoelektrokatalitik etkide artışa neden olmaktadır. En uygun katkılama oranına 4 döngülü gerilim taramasıyla elde edilen Ti/TiO₂NTEG-3h-500-Pt4d elektroduyla ulaşılmıştır. Daha fazla Pt katkılama fazladan iyileşmeye neden olmadığı gibi yüzeydeki Pt nanoparçacıkların miktarı artmaya başladıkça fotoelektrokatalitik etkide azalma meydana gelmektedir. Bu sonuçlar uygun miktar Pt nanoparçacık katkılama sonucunda nanotüp yapıları TiO₂ fotoanotların fotoelektrokatalitik etkisinin bozundurma deneylerinde artırılabilirliğini göstermektedir.



Şekil 4.11 Ti/TiO₂NTEG-3h-500 elektrotlarına CV yöntemle Pt katkılı olduğunda fotoakım değerleri.

Şekil 4.12 farklı yöntemlerle üretilen fotoanaotlar için parakuatın FEK bozundurma ortamında elde edilen fotoakım değerlerini göstermektedir. En düşük fotoakım değeri termal yükseltgenme yöntemi ile elde edilen ve yüzey alanı en az olan Ti/TiO₂-500 fotoanoduna aittir. HF sulu elektrolitinde anodik yükseltgenme nanotüp yapılı olarak elde edilen Ti/TiO₂NTHF-1h-500 fotoanodunun yüzey alanının artması nedeniyle fotoakım değerinde artma meydana gelmiştir. Etilen glikollü elektrolit ortamında elde edilen nanotüp yapılı TiO₂ fotoanaotları daha uzun boylu nanotüp yapılarının elde edilmesine imkan sağladığından daha fazla yüzey alanına sahip TiO₂ fotoanaotları elde edilebilmektedir. Dolayısıyla en yüksek fotoakım değeri Ti/TiO₂NTEG-3h-500 fotoanoduyla elde edilmiştir. Bununla beraber Ti/TiO₂NTEG-3h-500 yüzeyine katılan Pt nanoparçacıkları fotoaktif olan TiO₂ yüzeyine düşen ışık miktarını azaltacağından elde edilen fotoakım değerinin de azalmasına neden olmuştur.



Şekil 4.12 Farklı yöntemlerle üretilen fotoanaotlar için parakuatın FEK bozundurma ortamında elde edilen fotoakım değerleri.

4.2 Fotoelektrokatalitik Aktivite

4.2.1 Termal Yükseltgenme ve HF Ortamında Anodik Yükseltgenme ile Nanotüp Yapısında Elde Edilen Fotoanotların Performansları

Termal yükseltgenme ile hazırlanan Ti/TiO₂-500 fotoanoduyla yapılan deneylerde 0,5 V ile 1,25 V arası gerilimler için FEK parakuat bozunması deneyleri yürütülmüş ve optimum sonuçların 1,0 V gerilim uygulandığında elde edildiği gözlenmiştir. Dolayısıyla daha sonraki FEK çalışmalar 1,0 V gerilimde sürdürülmüştür. Çizelge 4.3’de Ti/TiO₂-500 ve HF ortamında anodik yükseltgenme ile nanotüp yapısında elde edilen fotoanotların (Ti/TiO₂NTHF-1h-Y) parakuata ait bozundurma sonuçları verilmiştir.

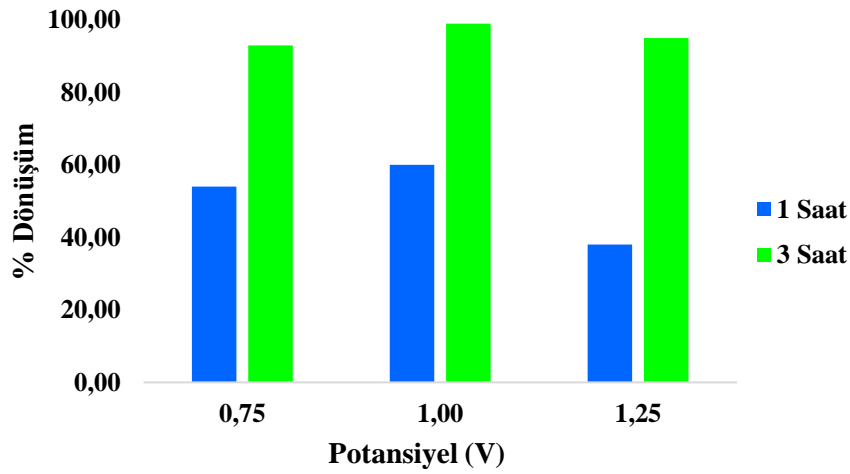
Çizelge 4.3 Ti/TiO₂500 ve Ti/TiO₂NTHF-1h-Y fotoanotlar için parakuata ait bozundurma deneyleri sonuçları. [parakuat]: 37,4 µM, gerilim: 1,0 V.

Fotoanot	Yöntem	Yakma Sıcaklığı (°C)	% Dönüşüm (3 Saat için)
Ti/TiO ₂ -500	FEK	500	17
Ti/TiO ₂ -500	FK	500	13
Ti/TiO ₂ NTHF-1h-400	FEK	400	28
Ti/TiO ₂ NTHF-1h-500	FEK	500	30
Ti/TiO ₂ NTHF-1h-550	FEK	550	14
Ti/TiO ₂ NTHF-1h-600	FEK	600	20
Ti/TiO ₂ NTHF-1h-650	FEK	650	28
Ti/TiO ₂ NTHF-1h-700	FEK	700	0

Çizelge 4.3’deki verilerin analizi neticesinde en yüksek paraquat bozunduması yüzdesine sahip elektrot HF ortamda anodik yükseltgenme ile hazırlanmış ve 500 °C de kalsine olmuş nanotüp yapılı Ti/TiO₂NT-1h-500 elektrodudur. Bu elektrot Ti/TiO₂-500 ile kıyaslandığında, 3 saat FEK tepkime süresi için 3 kat daha yüksek dönüşüm yüzdesine sahiptir. Bu durum nanotüp yapılı fotoanotların çok daha yüksek etkin yüzey alanına sahip olmaları nedeniyledir.

4.2.2 Etilen Glikol Elektrolitte Anodik Yükseltgenme ile Nanotüp Yapısında Elde Edilen Fotoanotların Performansları

Parakuatın FEK bozundurulması için anodik oksidasyon ile hazırlanan Ti/TiO₂NTEG-3h-500 fotoanotlarla yapılan deneylerde 0,75 V ile 1,25 V arası gerilimler uygulanmış ve optimum sonuçların 1,0 V gerilim uygulandığında elde edildiği gözlenmiştir. Bu sonuçlar termal yükseltgenme ile üretilen elektrotlarla belirlenen optimum gerilim değeri ile uyumludur. Dolayısıyla etilen glikol ortamında hazırlanan tüm fotoanotlarla daha sonraki tüm FEK çalışmalar 1,0 V gerilimde sürdürülmüştür. Şekil 4.13 farklı gerilim değerlerinde parakuatın 1 ve 3 saat için dönüşüm değerleri göstermektedir. Grafikten görüleceği üzere en yüksek dönüşüm değerleri hem 1 saat hem de 3 saat FEK tepkime süresi için 1,0 V gerilim uygulandığında elde edilmiştir. Reaksiyon hızı hızlı olduğu ve 3 saat sonunda tepkime sonlanmaya yaklaştığı için 3 saate ait olan değerler birbirine yakın iken, 1 saat tepkime süresinde gerilimin etkisi daha açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.13 Farklı gerilim değerlerinde parakuatın 1 ve 3 saat için dönüşüm değerleri.

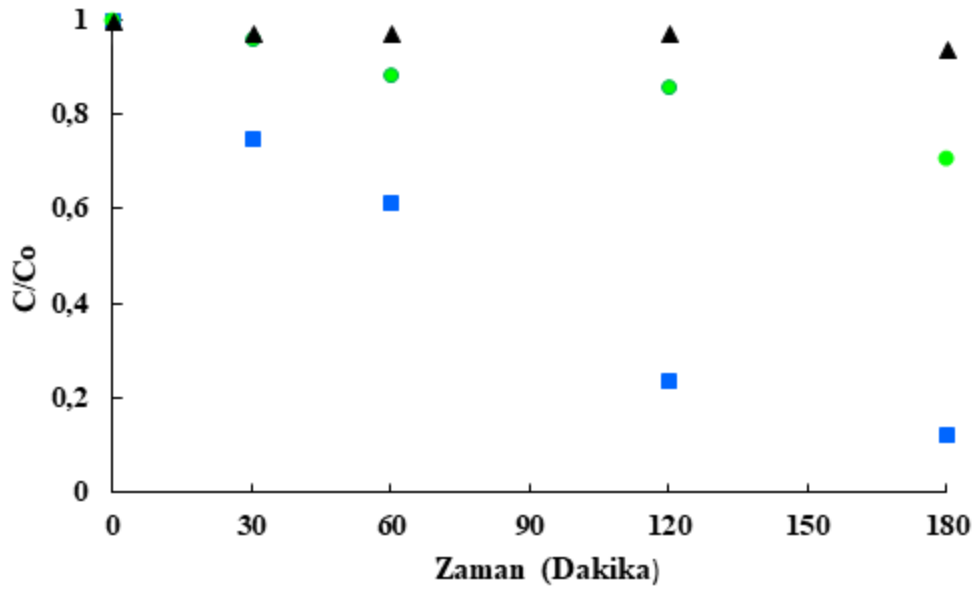
Çizelge 4.4 etilen glikol ortamında farklı anodik yükseltgenme sürelerinde hazırlanmış ve 500 °C sıcaklığında yakılmış nanotüp yapıları TiO₂ elektrotlar için parakuata ait FEK bozundurma sonuçlarını vermektedir. Aynı anodik oksidasyon süresi ile üretilen Ti/TiO₂NTEG-1h-500, Ti/TiO₂NTHF-1h-500'den 3 saat tepkime süresi için yaklaşık 3 kat daha yüksek yüzde dönüşüm göstermiştir (%86'a karşı %30). Bu durum SEM sonuçlarından ve XRD pik şiddetinin artışından da görüldüğü gibi, etilen glikollü ortamda Ti yüzeyinde daha uzun nanotüp yapılarının oluşmasından kaynaklanmaktadır.

Ti/TiO₂NTEG-Xh-500 elektrotların hazırlanmasına anodik yükseltgenme süresinin etkisi de incelenmiş ve en iyi aktiviteye Ti/TiO₂NTEG-3h-500 fotoanoduyla ulaşılmıştır. SEM sonuçlarından da görüldüğü gibi anodik yükseltgenme süresinin artması ile Ti yüzeyinde oluşturulan TiO₂ nanotüplerin uzunluğu oldukça artmakta, dolayısıyla etkin yüzey alanı da artmaktadır. Ancak, belli bir nanotüp uzunluğuna ulaşıldıktan sonra, ışık alan TiO₂ yüzeyi değişmediğinden, daha uzun nanotüp yapıları fotoanotlarla da benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 4.4 Ti/TiO₂NTEG-Xh-500 elektrotlara ait FEK parakuat bozundurma deneyi sonuçları. [parakuat]: 37,4 µM, gerilim:1,0V.

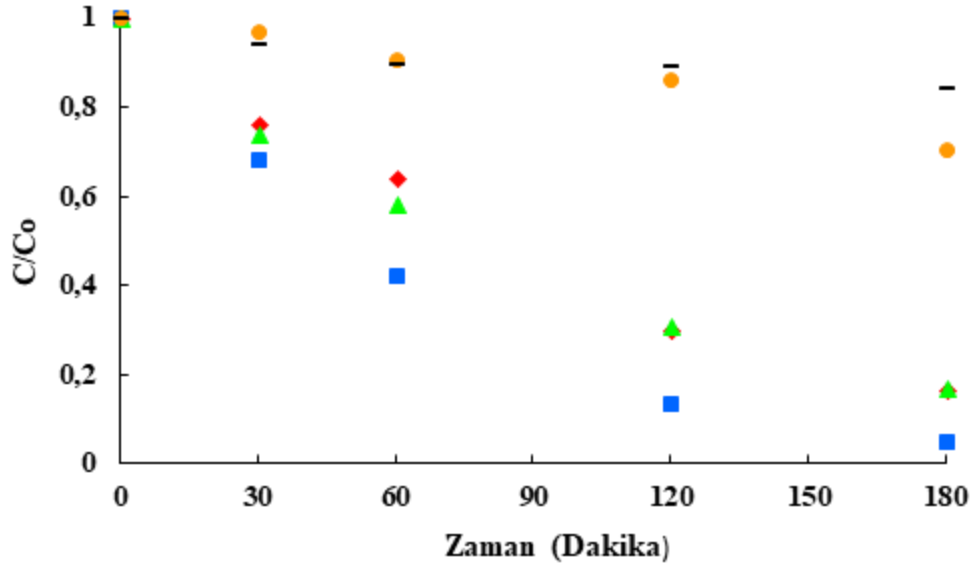
Fotoanot	Yöntem	AY Süresi	% Dönüşüm (1h)	% Dönüşüm (3h)
Ti/TiO ₂ NTEG-1h-500	FEK	1	43	86
Ti/TiO ₂ NTEG-2h-500	FEK	2	52	93
Ti/TiO ₂ NTEG-3h-500	FEK	3	60	98
Ti/TiO ₂ NTEG-4h-500	FEK	4	62	95
Ti/TiO ₂ NTEG-6h-500	FEK	6	50	90
Ti/TiO ₂ NTEG-6h-500	FK	6	7	26
Ti/TiO ₂ NTEG-6h-500	EK	6	0	1
Ti/TiO ₂ NTHF-1h-500	FEK	1	8	30
Ti/TiO ₂ NTHF-6h-500	FEK	6	9	48

Şekil 4.14 parakuatın Ti/TiO₂NTEG-6h-500 fotoanodu kullanılarak FEK, FK ve EK olarak bozundurulması sırasında parakuat derişiminin zamanla değişimini göstermektedir (bkz. Çizelge 4.4). Görüldüğü gibi FEK olarak parakuat bozundurma hızı, diğerlerinden bariz bir şekilde yüksektir. EK bozundurma hızı ihmal edilecek kadar düşüktür. Bu durum FEK olarak yüksek bir sinerji sağlandığını kanıtlamaktadır. Bu durum, FEK işleminde fotoanot yüzeyinde UV ışığı ile oluşan elektron-boşluk çiftinin tekrar birleşme hızını düşürmesinden kaynaklanmaktadır. Bu hızın düşmesi ile oluşan elektron ve boşluğun uygun türler ile etkileşme olasılığı artar ve bu durum da bir sinerji yaratır.



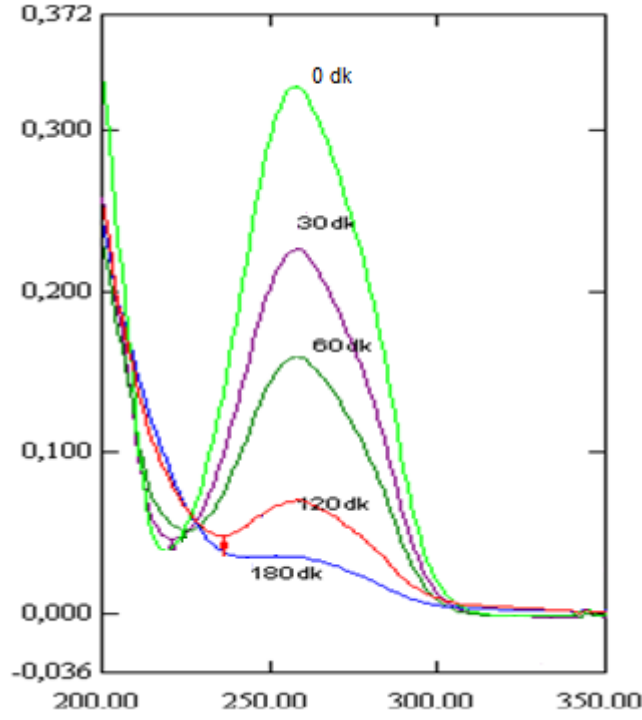
Şekil 4.14 Ti/TiO₂NTEG-6h-500 fotoanodu ile parakuatın 1V gerilim uygulanarak FEK (■), FK (●) ve EK (▲) deney sonuçları.

Şekil 4.15 ise Ti/TiO₂-500, Ti/TiO₂NTHF-1h-500, Ti/TiO₂NTEG-1h-500, Ti/TiO₂NTEG-3h-500 ve Ti/TiO₂NTEG-6h-500 fotoanodları ile parakuatın 1 V gerilim uygulanarak FEK deney sonuçlarını göstermektedir. Anodik yükseltgenme süresi ile nanotüp uzunluğunun artışı SEM sonuçlarından görülmüştü. FEK olarak Ti/TiO₂NTEG-3h-500 fotoanodunun parakuat bozundurma hızı, Ti/TiO₂NTEG-1h-500 olandan daha yüksektir. Bu durum daha uzun nanotüp uzunluğuna sahip olan anadun, daha aktif olması sebebiyledir. Ancak daha uzun nanotüp uzunluğuna sahip olan Ti/TiO₂NTEG-4h-500 fotoanodunun FEK aktivitesi Ti/TiO₂NTEG-3h-500'inkine yakındır. Bu durumda çalışılan ışın kaynağının spektrumu ve şiddeti göz önüne alındığında, daha uzun nanotüp uzunluğuna gerek olmadığı anlaşılmaktadır. Bir başka deyişle, ışın nanotüplerin belli kısımlarına kadar ilerleyerek, FEK aktivitesi sağlar. Ayrıca, nanotüp boyu uzadıkça, tüp içindeki moleküllerin kütle aktarımı zorlaşır. Aynı zamanda 6 saat gibi oldukça uzun sürede elde edilen fotoanot yüzeyinde yaklaşık 11 µm uzunluğunda nanotüpler elde edilmiş ve bu fotoanot yüzeyinde kısmen nanotüp kopmaları görüldüğünden, FEK aktivitesi bir miktar azalmıştır. Bu sonuçlar, çalışılan deney koşullarında 3 saatlik süre ile oluşturulan nanotüp uzunluğunun optimum olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.15 Ti/TiO₂-500 (■), Ti/TiO₂NTHF-1h-500 (●), Ti/TiO₂NTEG-1h-500 (▲), Ti/TiO₂NTEG-3h-500 (■) ve Ti/TiO₂NTEG-6h-500 (◆) fotoanotları ile parakuatın 1V gerilim uygulanarak FEK deney sonuçları.

Şekil 4.16’te en iyi sonuçların elde edildiği Ti/TiO₂NTEG-3h-500 fotoanodu ile FEK parakuatın bozundurulması deneyi sırasında belirli zamanlarda reaksiyon ortamından alınan numunelerin UV-Vis absorbans değerleri görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi parakuat absorbans değerleri zamanla hızla azalmaktadır.



Şekil 4.16 Ti/TiO₂NTEG-3h-500 fotoanodu ile parakuatın (37,4 μM) 1V gerilim altında FEK bozundurulmasında farklı zamanlarda reaksiyon ortamından alınan numunelerin spektrumları.

4.2.3 Pt katkılı Ti/TiO₂NTEG-3h-500 Fotoanotların Performansları

Çizelge 4.14 etilen glikol ortamında 3 saat anodik yükseltgenme süresinde hazırlanarak 500 °C’de yakılmış ve dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak farklı döngü sayıları ile Pt katkılanmış nanotüp yapıları fotoanotlara ait FEK parakuat bozundurma sonuçlarını göstermektedir.

Pt katkılama için uygulanan döngü sayısı arttıkça, nanotüp yüzeyine katkılanan Pt nanoparçacık miktarı artacaktır. FEK aktivite 4 döngüye kadar artış göstermiştir. Ardından, daha fazla döngü sayılarında aktivite düşmeye başlamıştır. Dolayısı ile en iyi performansı Ti/TiO₂NTEG-3h-500-4d fotoanodu göstermiştir. Bu fotoanot 1 saat dönüşüm süresi için, Pt katkılanmamış olana göre daha yüksek aktiviteye sahiptir (%75’e karşı %60).

Çizelge 4.5 Farklı döngü sayıları ile Pt katkılanmış Ti/TiO₂NTEG-3h-500-Pt-xd elektrotlara ait FEK parakuat bozundurma deneyi sonuçları. [pakuat]: 37,4 µM, gerilim: 1,0 V.

Fotoanot	Yöntem	AY Süresi	Döngü sayısı	% Dönüşüm (1h)
Ti/TiO ₂ NTEG-3h-500	FEK	3	1	60
Ti/TiO ₂ NTEG-3h-500-1d	FEK	3	1	49
Ti/TiO ₂ NTEG-3h-500-3d	FEK	3	3	60
Ti/TiO ₂ NTEG-3h-500-4d	FEK	3	4	75
Ti/TiO ₂ NTEG-3h-500-5d	FEK	3	5	68
Ti/TiO ₂ NTEG-3h-500-6d	FEK	3	6	60
Ti/TiO ₂ NTEG-3h-500-7d	FEK	3	7	52
Ti/TiO ₂ NTEG-3h-500-10d	FEK	3	10	46
Ti/TiO ₂ NTHF-3h-500-25d	FEK	3	25	42

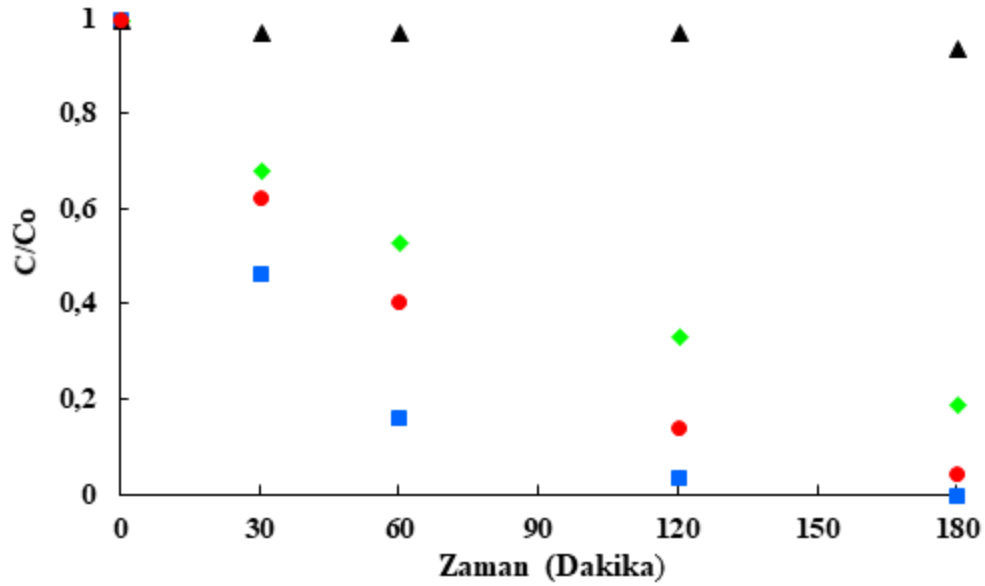
Parakuat deneylerinde en iyi FEK aktiviteyi gösteren Ti/TiO₂NTEG-3h-500 ve onun Pt nanoparçacık katkılı Ti/TiO₂NTEG-3h-500-Pt-4d fotoanotları kullanılarak dikuat pestisitinin de bozundurulması çalışılmıştır. Çizelge 4.15 bu elektrotlar kullanılarak elde edilen deney sonuçlarını göstermektedir. Hem Ti/TiO₂NTEG-3h-500 hem de Ti/TiO₂NTEG-3h-500-Pt-4d elektrodu kullanıldığında 3 saat sonunda %100'e yakın dönüşüm elde edilmiştir. Dolayısıyla dönüşüm değerlerinin daha sağlıklı bir şekilde kıyaslanabilmesi için 1 saat reaksiyon süresi için dönüşüm değerleri dikkate alınmıştır.

Çizelge 4.6 Ti/TiO₂NTEG-3h-500-4d elektrotlara ait FEK dikuat bozundurma sonuçları. [dikuat]: 37,4 µM, gerilim: 1,0 V.

Fotoanot	Bozundurma Yöntemi	%Dönüşüm (1h)	% Dönüşüm (3h)
Ti/TiO ₂ NTEG-3h-500	FEK	39	97
Ti/TiO ₂ NTEG-3h-500	FK	22	52
Ti/TiO ₂ NTEG-3h-500-4d	FEK	84	100
Ti/TiO ₂ NTEG-3h-500-4d	FK	47	81
Ti/TiO ₂ NTEG-3h-500-4d	EK		2

Şekil 4.17 Ti/TiO₂NTEG-3h-500 ve Ti/TiO₂NTEG-3h-500-Pt-4d fotoanotları kullanılarak gerçekleştirilen dikuat bozundurma sonuçlarının zamanla değişimini karşılaştırmalı olarak göstermektedir. Şekil 4.17 den görüldüğü gibi deneyin 120 inci dakikasındaki C/Co değeri sıfıra yakındır ve du durum dikuatın tamamen parçalandığını göstermektedir. Ayrıca Şekil 4.17 den Ti/TiO₂NTEG-3h-500-Pt-4d fotoanodu ile dikuatın 1V gerilimdeki FEK ve EK deney sonuçları ile FK deney sonuçları da görülmektedir. Grafikten görüldüğü üzere bu pestisit için de FEK bozundurma performansı FK ve EK olandan çok daha iyidir.

Dikuat pestisitinin bozundurulma yüzdesi parakuattan daha yüksek olması parakuatın dikuattan daha kararlı bir molekül olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.17 Dikuatın 1V gerilim uygulanarak Ti/TiO₂NTEG-3h-500-Pt-4d ile FEK (■), Ti/TiO₂NTEG-3h-500 ile FEK (●), Ti/TiO₂NTEG-3h-500-Pt-4d ile FK (◆) Ti/TiO₂NTEG-3h-500-Pt-4d ile EK (▲) bozundurulması

5. SONUÇLAR

Polar pestisitlerden parakuat ve dikuat piridilyum herbisitler olup bazı ülkelerde yasaklı olmasına karşın, hala dünya genelinde geniş ölçüde kullanılmaktadır. Her iki pestisit molekülü yüksek polaritelidir ve bu yüzden sudaki çözünürlükleri oldukça yüksektir. Bu pestisitlerin yüksek zehirliliği insan sağlığına ve çevreye ciddi zarar vermektedir. Bu tez çalışmasında bu polar pestisitlerin sulardan fotoelektrokatalitik giderimi için etkin malzemeler geliştirilmeye çalışılmıştır.

Termal yükseltgenme ile hazırlanan Ti/TiO₂-500 fotoelektrodu karşılaştırma amacıyla kullanılmıştır. Bu elektrodun yüzeyi ince bir TiO₂ film tabakası ile kaplıdır ve TiO₂'ler nanotüp yapısında değildir. XRD analizlerine göre Ti/TiO₂-500 elektrodunda TiO₂'ye ait pik şiddetleri zayıf olması, Ti yüzeyindeki TiO₂ miktarının az olması sebebiyledir. Bu fotoanottaki TiO₂'ler rutil fazdadır.

Etilen glikol çözeltisinde anodik yükseltgenme ile hazırlanan ve farklı sıcaklıklarda ısıl muameleye tabi tutulan nanotüp yapıları Ti/TiO₂NTEG-3h-450, Ti/TiO₂NTEG-3h-500-Pt-25d ve Ti/TiO₂NTEG-3h-550 fotoanotlarının XRD difraktogramları incelendiğinde hazırlanan tüm anotlardaki TiO₂'nin anataz faz yapısında olduğu görülür. Bunun yanında eser miktarda da rutil fazı içerdiğini görülmektedir. TiO₂'nin termodinamik olarak en kararlı fazı olduğundan ısıl muamele sıcaklığının artışı ile rutil faza ait pik şiddeti de artmaktadır. Termal muamele görmemiş TiO₂ amorf yapıdadır ve sıcaklık artışı ile anataz faza ait pik şiddeti de artmıştır ve bu durum muamele sıcaklığının artması ile kristalinize olan TiO₂ miktarının artması sebebiyledir.

Dönüşümlü voltametri tekniği dört döngü ile Pt katkılı Ti/TiO₂NTEG-3h-500 fotoanodundaki Pt miktarı XRD'da pik verecek kadar yüksek değildir. Ancak yüksek miktarda Pt içeren Ti/TiO₂NTEG-3h-500-Pt-25d elektrodunda belirgin şekilde kübik formdaki metalik platine ait pikler görülmüştür.

Etilen glikol çözeltisinde ve farklı anodik yükseltgenme süreleri için hazırlanan nanotüp yapıları TiO₂ içeren Ti levhaların tümünün 500 °C'de yakılmış hallerinin XRD'leri incelendiğinde fotoanotlardaki TiO₂ anataz kristal fazında olup, eser miktarda rutil fazı

içermektedir. Anodik yükseltgenme ile fotoanot hazırlama süreleri arttıkça anataz pik şiddetleri belirgin bir şekilde artış göstermiştir. Tüm fotoanotların ısı muamele sıcaklığı aynı olduğundan tüm TiO_2 'lerin kristallenme dereceleri de benzerdir. Bu yüzden pik şiddetindeki artış Ti yüzeyindeki TiO_2 miktarı ile dolayısıyla nanotüplerin uzunluğu ile doğrusal bir ilişki vardır. HF çözeltisinde anodik yükseltgenme ile hazırlanan elektrodun (Ti/ TiO_2 NTHF-6h-500) XRD pik şiddeti, diğerlerine göre çok daha düşük olup yüzeyindeki TiO_2 nanotüp uzunluğu daha kısadır.

Tüm elektrodların anataz pikine ait birincil parçacık boyutları birbirine yakın olup yaklaşık 35 nm'dir. Bu değer, yaklaşık olarak TiO_2 nanotüplerin duvar kalınlığı kadardır. Rutil pikleri çok düşük olduğundan, ona ait sonuçlar yeterince güvenilir olmamakla birlikte birincil parçacık boyutları 23 ile 43 nm arasındadır. Ti/ TiO_2 NTEG-3h-500-Pt-25d elektrodundaki Pt'nin birincil parçacık boyutu ise 28 nm'dir.

Ti/ TiO_2 -500 fotoanodunun SEM görüntülerinden, Ti levha yüzeyindeki TiO_2 'lerin hafif pürüzlü bir film halinde oldukları anlaşılmaktadır. Ti/ TiO_2 NTHF-1h-amorf ve Ti/ TiO_2 NTHF-1h-500 fotoanotlarına ait görüntülerin benzer olması, 500 °C'de yakma sıcaklığının, nanotüp boyutları üzerinde önemli bir değişikliğe sebep olmadığını göstermektedir. Bu yöntemle hazırlanan nanotüpler arasında boşluklar mevcut olup, ortak duvara sahip değildirler. Ti/ TiO_2 NTHF-6h-650 fotoanodunun nanotüp uzunluğu ~1 µm olduğu belirlenmiştir.

Ti/ TiO_2 NTEG-2h-500 fotoanodunun yan kesitten alınmış SEM görüntülerine göre kırılan nanotüplerin görüntüsünden de nanotüplerin, oldukça alt kısımlara kadar ilerlediği anlaşılmaktadır. Ancak, alt kısımlardaki nanotüplerin iç çapları daha dardır. Bu durum, nanotüp oluşumunun dıştan içe doğru olmasının sonucudur.

Ti/ TiO_2 NTEG-6h-500 nanotüp boyu yaklaşık 11 µm ile en uzun olan elektrottur. Anodik yükseltgenme süresi ile nanotüp uzunluğu artışı arasında doğrusal bir ilişki vardır. Bu benzer ilişki XRD analizlerindeki pik şiddetlerinden de görülmüştür. Ayrıca aynı anodik yükseltgenme süresinde ancak HF çözeltisinde hazırlanan elektrot (Ti/ TiO_2 NTHF-6h-500), etilen glikol içerisinde hazırlanandan Ti/ TiO_2 NTEG-6h-650) çok daha kısa boylu

TiO₂ nanotüp boylarına sahiptir (1 µm'e karşı 11 µm). Ayrıca Bu levhadaki nanotüplerin et kalınlığı diğerlerinden daha ince ve iç boşluk çapı daha büyüktür. Levha yüzeyinde çoğunlukla oldukça düzgün dağılımlı bölgeler yer alsa da, yer yer tüylenmeler de mevcuttur. Bu durum uzun süre anodik yükseltgenmeye maruz kalan levhalarda daha fazla oluşmaktadır.

Ti/TiO₂NTEG-3h-500 ve Ti/TiO₂NTEG-3h-500-Pt-4d fotoanotlarının SEM görüntüsüne göre dönüşümlü voltametrik olarak katkılanmış platinler, ince bir film olarak değil, nanoparçacık şeklindedir. Fotoanot yüzeyindeki TiO₂ nanotüpler ve nanotüp yüzeyindeki Pt nanoparçacıkları homojen dağılımlıdır. Pt nanoparçacıkları genellikle en dış yüzeyde yer almakla birlikte, yer yer nanotüp ağzında da oluşmuştur. Bu elektrotların nanotüp et kalınlığı ve iç boşluk hacmi sırasıyla 35 ve 60 nm'dir. Pt nanoparçacıkların ortalama çapı ise yaklaşık 80 nm'dir.

Ti/TiO₂NTEG-3h-500-Pt-25d fotoanodunun TiO₂ nanotüp morfolojisi yaklaşık olarak Ti/TiO₂NTEG-3h-500-Pt-4d'ninki ile aynı olmakla birlikte, Pt nanoparçacıkların boyut dağılımı oldukça farklıdır. Pt nanoparçacık sayısı pek değişmemekte birlikte, nanoparçacık çapları belirgin bir şekilde büyümüştür. Bu durum döngü sayısının artması ile ilk başta oluşan nanoparçacıkların, yeni parçacık oluşturmak yerine, daha da büyümeyi tercih ettiğini gösterir. Örneğin, Ti/TiO₂NTEG-3h-500-Pt-4d anodundaki Pt çapı yaklaşık 90 nm iken Ti/TiO₂NTEG-3h-500-Pt-25d elektrodundaki Pt nanoparçacık çapı yaklaşık 150 nm'dir. Ayrıca Pt nanoparçacıkları kübik kristaller şeklinde olduğu oldukça belirgindir. Bu sonuç XRD analizi sonucu ile de uyumludur. Daha önceki bir çalışmada, TiO₂ nanotüp yüzeyleri fotoindirgenme yöntemi ile Pt ile katkılanmış ve çok daha küçük ve heterojen dağılımlı Pt nanoparçacıkları elde edilmişti (Özcan vd. 2017).

Pt katkılama oranı arttıkça fotoakım değerlerinin giderek azalmaya başladığı belirlenmiştir. Bu durum TiO_2 yüzeyindeki Pt miktarı arttıkça doğrudan TiO_2 yüzeyine düşen ışık miktarının azalmasıyla ilişkilendirilebilir. Bununla beraber belli miktarda Pt nanoparçacıklarının TiO_2 yüzeyinde bulunması fotoelektrokatalitik etkide artışa neden olmaktadır. En uygun katkılama oranına 4 döngülü gerilim taramasıyla elde edilen $Ti/TiO_2NTEG-3h-500-Pt4d$ elektroduyla ulaşılmıştır. Daha fazla Pt katkılama fazladan iyileşmeye neden olmadığı gibi yüzeydeki Pt nanoparçacıkların miktarı artmaya başladıkça fotoelektrokatalitik etkide azalma meydana gelmektedir. Bu sonuçlar uygun miktar Pt nanoparçacık katkılama sonucunda nanotüp yapılı TiO_2 fotoanotların fotoelektrokatalitik etkisinin bozundurma deneylerinde arttırılabileceğini göstermektedir.

En düşük fotoakım değeri termal yükseltgenme yöntemi ile elde edilen ve yüzey alanı en az olan Ti/TiO_2-500 fotoanoduna aittir. $Ti/TiO_2NTHF-1h-500$ fotoanodunun yüzey alanının artması nedeniyle fotoakım değerinde artma meydana gelmiştir. En yüksek fotoakım değeri $Ti/TiO_2NTEG-3h-500$ fotoanoduyla elde edilmiştir. Bu üç fotoanodun fotoakım değerleri ile yüzeydeki TiO_2 miktarı arasında doğrusal bir ilişki olduğu belirlenmiştir.

Fotoelektrokatalitik bozundurmada en yüksek aktivite edilen glikol ortamında 3 saat anodik yükseltgenme süresinde hazırlanmış ve $500\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığında yakılarak 4 döngü ile Pt katkılanmış nanotüp yapılı TiO_2 fotoanot ($Ti/TiO_2NTEG-3h-500-Pt-4d$) ile elde edilmiştir. Bu fotoanot ile parakuat ve dikuat pestisitleri 3 saat reaksiyon süresi sonunda tamamen (%100 dönüşüm) bozundurulmuştur. Aynı zamanda karşılaştırma amaçlı bu moleküllerin elektrokatalitik ve fotokatalitik bozundurulmaları da incelenmiş ancak daha düşük aktivite gözlenmiştir. Özellikle elektrokatalitik olarak neredeyse hiç aktivite görülmemiştir (%1 dönüşüm). Bu durum, geliştirilen fotoanotların fotoelektrokatalitik aktivite için sinerjik bir etki gösterdiğini kanıtlamaktadır. Dikuat pestisidi, parakuattan fotokatalitik ve fotoelektrokatalitik olarak daha hızlı bozundurulmuştur. Bu durum parakuat bileşiğinin dikuattan daha dayanıklı olduğunu gösterir.

6. KAYNAKLAR

- Acevedo-Pena, P., Carrera-Crespo, J.E., Gonzalez, F., Gonzalez, I. (2014). Effect of heat treatment on the crystal phase composition, semiconducting properties and photoelectrocatalytic color removal efficiency of TiO₂ nanotubes arrays. *Electrochimica Acta*, **140**: 564–571.
- Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. and Taga, Y. (2001). Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, **293**: 269–271.
- Assefpourdezfuly, M., Vlachos, C. and Andrews, E.H. (1984). Oxide morphology and adhesive bonding on titanium surfaces. *Journal of Materials Science*, **19**: 3626–3639.
- Atyaoui, A., Cachet, H., Sutter, E., Bousselmi, L. (2013). Effect of the anodization voltage on the dimensions and photoactivity of titania nanotubes arrays. *Surface and Interface Analysis*, **45**: 1751–1759.
- Bai, J., Zhou, B., Li, L., Liu, Y., Zheng, Q., Shao, J., Zhu, X., Cai, W., Liao, J., Zou, L. (2008). The formation mechanism of titania nanotube arrays in hydrofluoric acid electrolyte. *Journal of Materials Science*, **43**: 1880–1884.
- Brillas, E. and Martinez-Huitle, C. (2015). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review, *Applied Catalysis B: Environmental – Journal*, **166–167**: 603–643.
- Bockris, J., Khan, S., Murphy, O. and Szklarczyk, M. (1984). Technical brief on models of photoelectrocatalysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, **9**: 243–244.
- Cai, F.G., Yang, F., Zhang, Y., Ke, C., Cheng, C.H., Zhao, Y. and Yan, G. (2014). PbS sensitized TiO₂ nanotube arrays with different sizes and filling degrees for enhancing photoelectrochemical properties. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**: 23967–23974.
- Chen, G., Paulose, M., Ruan, C., Mor, G.K., Varghese, O.K., Kouzoudis, D. And Grimes,

- C.A. (2006). Electrochemically synthesized CdS nanoparticle-modified TiO₂ nanotube-array photoelectrodes: preparation, characterization, and application to photoelectrochemical cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **177**: 177–184.
- Daghrir, R., Drogui, P. and Robert, D. (2012). Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **230**: 41-52.
- Di Paola, A., Bellardita, M., Palmisano, L. (2013). Brookite, the least known TiO₂ photocatalyst. *Catalysts*, **3**: 36–73.
- Fan, C.M., Hua, B., Wang, Y., Liang, Z.H., Hao, X.G., Liu, S.B. and Sun, Y.P. (2009). Preparation of Ti/SnO₂-Sb₂O₄ photoanode by electrodeposition and dip coating for PEC oxidations. *Desalination*, **249**: 736–741.
- Fujishima, A. and Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, **238**: 37-38.
- Fujishima, A., Zhang, X. and Tryk, D.A., (2008). TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, **63**: 515–582.
- Gaya, U.İ. and Abdullah, A.H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **9**: 1-12.
- Ge, M.Z., Cao, C.Y., Huang, J.Y., Li, S.H., Zhang, S.N., Deng, S., Li, O.S., Zhang, K.Q. and Lai, Y.K. (2016). Synthesis, modification, and photo/photoelectro catalytic degradation applications of TiO₂ nanotube arrays: a review. *Nanotechnology Reviews*, **Doi**: 10.1515/ntrev-2015-0049.
- Ge, M.Z., Cao, C.Y., Li, S.H., Zhang, S.N., Deng, S., Huang, J.Y., Li, Q.S., Zhang, K.Q., Al-Deyab, S.S. and Lai, Y.K. (2015). Enhanced photocatalytic performances of n-TiO₂ nanotubes by uniform creation of p-n heterojunctions with p-Bi₂O₃ quantum dots, *Nanoscale*, **7**: 11552–11560.

- Gong, D., Grimes, C.A., Varghese, O.K., Hu, W.C., Singh, R.S., Chen, Z. and Dickey, E.C. (2001). Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *Journal of Materials Research*, **16**: 3331–3334.
- Hepel, M. and Luo, J. (2001). Photoelectrochemical mineralization of textile diazo dyepollutants using nanocrystalline WO₃ electrodes. *Electrochimica Acta*, **47**: 729–740.
- Hilario, F., Roche, V., Nogueira, R.P. and Junior, A.M.J. (2017). Influence of morphology and crystalline structure of TiO₂ nanotubes on their electrochemical properties and apatite-forming ability. *Electrochimica Acta*, **245**: 337-349.
- Hou, Y., Li, X.Y., Zhao, Q.D., Chen, G.H. and Raston, C.L. (2012). Role of hydroxyl radicals and mechanism of Escherichia coli inactivation on Ag/AgBr/TiO₂ nanotube array electrode under visible light irradiation. *Environmental Science Technology*, **46**: 4042–4050.
- Hsu, M.C., Leu, I.C., Sun, Y.M., Hon, M.H. (2005). Fabrication of CdS@TiO₂ coaxial composite nanocables arrays by liquid-phase deposition. *Journal of Crystal Growth*, **285**: 642–648.
- Huang, P.J., Chang, H., Yeh, C.T. and Tsai, C.W. (1997). Phase transformation of TiO₂ monitored by Thermo-Raman spectroscopy with TGA/DTA. *Thermochimica Acta*, **297**: 85–92.
- Huo, K.F., Gao, B., Fu, J.J., Zhao, L.Z. and Chu, P.K. (2014). Fabrication, modification, and biomedical applications of anodized TiO₂ nanotube arrays. *RSC Advances*, **4**: 17300–17324.
- Janotti, A. and Van de Walle, C.G. (2009). Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*, **72**: 126501 (29pp).
- Jia, Y., Ye, L., Kang, X., You, H., Wang, S. and Yao, J. (2016). Photoelectrocatalytic reduction of perchlorate in aqueous solutions over Ag doped TiO₂ nanotube arrays. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **328**: 225-232.

- Kim, D., Tsuchiya, H., Fujimoto, S., Schmidt-Stein, F. and Schmuki, P. (2012). Nitrogen-doped TiO₂ mesosponge layers formed by anodization of nitrogen-containing Ti alloys. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **16**: 89–92.
- Kowal, S., Balsaa, P., Werres, F. and Schmidt, T.C. (2009). Determination of the polar pesticide degradation product N,N-dimethylsulfamide in aqueous matrices by UPLC–MS/MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **395**: 1787-1794.
- Lai, Y.K., Zhuang, H.F., Sun, L., Chen, Z. and Lin, C.J. (2009). Self-organized TiO₂ nanotubes in mixed organic-inorganic electrolytes and their photoelectrochemical performance. *Electrochimica Acta*, **54**: 6536–6542.
- Lai, Y.K., Huang, J.Y., Zhang, H.F., Subramaniam, V.P., Tang, Y.X., Gong, D.G., Sundar, L., Sun, L., Chen, Z. and Lin, C.J. (2010). Nitrogen-doped TiO₂ nanotub array films with enhanced photocatalytic activity under variou light sources. *Journal of Hazardous Materials*, **184**: 855–863.
- Leng, W.H., Zhang, Z. and Zhang J.Q. (2003). Photoelectrocatalytic degradation of anilineover rutile TiO₂/Ti electrode thermally formed at 600°C. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **206**: 239–252.
- Liao, Y.L., Zhang, D.N., Wang, Q., Wen, T.L., Jia, L.J., Zhong, Z.Y., Bai, F.M., Tang, L.H., Que, W.Q. and Zhang, H.W. (2015). Open-top TiO₂ nanotube arrays with enhanced photovoltaic and photochemical performances via a micromechanical cleavage approach. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**: 14279–14283.
- Li, Z., Gao, F., Kang, W., Chen, Z., Wu, M., Wang, L and Pan, D. (2013). Layer-by-layer growth of ultra long ZnO vertical wire arrays for enhanced photoelectrocatalytic activity. *Material Letters*, **97**: 52–55.
- Li, H., Xing, J.H., Xia, Z.B. and Chen, J.Q. (2014). Preparation of extremely smooth and boron-fluorine co-doped TiO₂ nanotube arrays with enhanced photoelectrochemical and photocatalytic performance. *Electrochimica Acta*, **139**: 331–336.
- Li, Y.C., Wang, Y.Q., Kong, J.H., Jia, H.Z. and Wang, Z.S. (2015). Synthesis and

characterization of carbon modified TiO₂ nanotube and photocatalytic activity on methylene blue under sunlight. *Applied Surface Science*, **344**: 176–180.

Lin, J. and Chen, X.F. (2012). Synthesis of high-aspect-ratio, top-open and ultraflat-surface TiO₂ nanotubes through double-layered configuration. *Physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, **6**: 28–30.

Lu, X.H., Wang, G.M., Zhai, T., Yu, M.H., Gan, J.Y., Tong, Y.X. and Li, Y. (2012). Hydrogenated TiO₂ nanotube arrays for supercapacitors. *Nano Letters*, **12**: 1690–1696.

Macak, J.M., Sirotna, K. and Schmuki, P. (2005). Self-organized porous titanium oxide prepared in Na₂SO₄/NaF electrolytes. *Electrochimica Acta*, **50**: 3679–3684.

Macak, J.M., Albu, S.P. and Schmuki, P. (2007). Towards ideal hexagonal self-ordering of TiO₂ nanotubes. *Physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, **1**: 181–183.

Mahadik, M., Shinde, S., Mohite, V., Kumbhar, S., Rajpure, K., Moholkar, A., Kim, J. and Bhosale, C. (2013). Photoelectrocatalytic oxidation of rhodamine B with sprayed α -Fe₂O₃ photocatalyst. *Materials Express*, **3**: 247–255.

Marien, C.B.D., Cottineau, T., Robert, D. and Drogui, P. (2016). TiO₂ Nanotube arrays: Influence of tube length on the photocatalytic degradation of Paraquat. *Applied Catalysis B: Environmental*, **194**: 1–6.

Mahshid, S., Li, C.C., Mahshid, S.S., Askari, M., Dolati, A., Yang, L.X., Luo, S.L. and Cai, Q.Y. (2011). Sensitive determination of dopamine in the presence of uric acid and ascorbic acid using TiO₂ nanotubes modified with Pd, Pt and Au nanoparticles. *Analyst*, **136**: 2322–2329.

Meng, X., Zhang, Z. and Li, X. (2015). Synergetic photoelectrocatalytic reactors for environmental remediation: a review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **24**: 83–101.

Palmas, S., Da Pozzo, A., Mascia, M., Vacca, A., Ardu, A., Matarrese, R. and Nova, I.

- (2011). Effect of the preparation conditions on the performance of TiO₂ nanotube arrays obtained by electrochemical oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**: 8894–8901.
- Paulose, M., Prakasam, H.E., Varghese, O.K., Peng, L., Popat, K.C., Mor, G.K., Desai, T.A. and Grimes, C.A. (2007). TiO₂ nanotube arrays of 1000 µm length by anodization of titanium foil: phenol red diffusion. *Journal of Physical Chemistry C*, **111**: 14992–14997.
- Piskunov, S., Lisovski, O., Begens, J., Bocharov, D., Zhukovskii, Y.F., Wessel, M. and Spohr, E. (2015). C-, N-, S-, and Fe-doped TiO₂ and SrTiO₃ nanotubes for visible-light-driven photocatalytic water splitting: prediction from first principles. *Journal of Physical Chemistry C*, **119**: 18686–18696.
- Pizzutti, I.R., Vela, G.M.E., Kok, A., Scholten, J.M., Dias, J.V., Cardose, C.D., Concenço, G. and Vivian, R. (2016). Determination of paraquat and diquat: LC-MS method optimization and validation. *Food Chemistry*, **209**: 248-255.
- Richter, C., Wu, Z., Panaitescu, E., Willey, R.J. and Menon, L. (2007). Ultrahigh aspect-ratio titania nanotubes. *Advanced Materials*, **19**: 946–948.
- Roy, P., Albu, S.P., Schmuki, P. (2010). TiO₂ nanotubes in dye-sensitized solar cells: higher efficiencies by well-defined tube tops. *Electrochemistry Communications*, **12**: 949–951.
- Salari, M., Konstantinov, K. and Liu, H.K. (2011). Enhancement of the capacitance in TiO₂ nanotubes through controlled introduction of oxygen vacancies. *Journal of Materials Chemistry*, **21**: 5128–5133.
- Shin, Y. and Lee, S. (2008). Self-organized regular arrays of anodic TiO₂ nanotubes. *Nano Letters*, **8**: 3171–3173.
- Sun, Y. and Yan, K.P. (2014). Effect of anodization voltage on performance of TiO₂ nanotube arrays for hydrogen generation in a two-compartment photoelectrochemical cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**: 11368–11375.

- Qin, Y.H., Yang, H.H., Lv, R.L., Wang, W.G., Wang, C.W. (2013). TiO₂ nanotube arrays supported Pd nanoparticles for ethanol electrooxidation in alkaline media. *Electrochimica Acta*, **106**: 372–377.
- Özcan, L., Yalçın, P., Alagöz, O. ve Yurdakal, S. (2017). Selective photoelectrocatalytic oxidation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde in water by using Pt loaded nanotube structure of TiO₂ on Ti photoanodes. *Catalysis Today*, **281**: 205–213.
- Ramanathan, R. and Bansal, V. (2015). Ionic liquid mediated synthesis of nitrogen, carbon and fluorine-codoped rutile TiO₂ nanorods for improved UV and visible light photocatalysis. *RSC Advances*, **5**: 1424–1429.
- Regonini, D., Bowen, C.R., Jaroenworarluck, A. and Stevens, R. (2013). A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **74**: 377–406.
- Sang, Y.H., Zhao, Z.H., Tian, J., Hao, P., Jiang, H.D., Liu, H. and Claverie, J.P. (2014). Enhanced photocatalytic property of reduced graphene oxide/TiO₂ nanobelt surface heterostructures constructed by an in situ photochemical reduction method. *Small*, **10**: 3775–3782.
- Segura, S.G. and Brillas, E. (2017). Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **31**: 1-35.
- Shifu, C. and Gengyu, C. (2004). Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using floating photocatalyst TiO₂.SiO₂/beads by sunlight. *Solar Energy*, **79**: 1-9.
- Smith, Y.R., Gakhar, R., Merwin, A., Mohanty, S.K., Chidambaram, D. and Misra, M. (2014). Anodic titania nanotube arrays sensitized with Mn²⁺ Co-doped CdS nanocrystals. *Electrochimica Acta*, **135**: 503–512.
- Suhadolnik, L., Pohar, A., Likozar, B. and Ceh, M. (2016). Mechanism and kinetics of phenol photocatalytic, electrocatalytic and photoelectrocatalytic degradation in a TiO₂-nanotube fixed-bed microreactor. *Chemical Engineering Journal*, **303**: 292-301.

- Sun, L., Li, J., Wang, C.J., Li, S.F., Lai, Y.K., Chen, H.B. and Lin, C.J. (2009). Ultrasound aided photochemical synthesis of Ag loaded TiO₂ nanotube arrays to enhance photocatalytic activity. *Journal of Hazardous Materials*, **171**: 1045–1050.
- Tighineanu, A., Ruff, T., Albu, S., Hahn, R. and Schmuki, P. (2010). Conductivity of TiO₂ nanotubes: influence of annealing time and temperature. *Chemical Physics Letters*, **494**: 260–263.
- Truong, N.N., Altomare, M., Yoo, J. Schmuki P. (2015). Efficient photocatalytic H₂ evolution: Controlled dewetting-dealloying to fabricate site-selective high-activity nanoporous Au particles on highly ordered TiO₂ nanotube arrays. *Advanced Materials*, **27**: 3208–3215.
- Umebayashi, Y., Mitsugi, T., Fukuda, S., Fujimori, T., Fujii, K., Kanzaki, R., Takeuchi, M. and Ishiguro, S.I. (2007). Lithium ion solvation in room-temperature ionic liquids involving bis(trifluoromethanesulfonyl) imide anion studied by Raman spectroscopy and DFT calculations. *Journal of Physical Chemistry B*, **111**: 13028–13032.
- Varghese, O.K., Gong, D.W., Paulose, M., Grimes, C.A. and Dickey, E.C. (2003). Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays. *Journal of Materials Research*, **18**: 156–165.
- Vitiello, R.P., Macak, J.M., Ghicov, A., Tsuchiya, H., Dick, L.F.P. and Schmuki, P. (2006). N-Doping of anodic TiO₂ nanotubes using heat treatment in ammonia. *Electrochemistry Communication*, **8**: 544–548.
- Wang, Y., Li, Z., Tian, Y.F., Zhao, W., Liu, X.Q. and Yang, J.B. (2014a). A facile way to fabricate graphene sheets on TiO₂ nanotube arrays for dye-sensitized solar cell applications. *Journal of Materials Science*, **49**: 7991–7999.
- Wang, Q.Y., Qiao, J.L., Xu, X.H. and Gao, S.M. (2014b). Controlled synthesis of Cu nanoparticles on TiO₂ nanotube array photoelectrodes and their photoelectrochemical properties. *Materials Letters*, **131**: 135–137.

- Williams, G., Seger, B. and Kamat, P.V. (2008). TiO₂-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide. *ACS Nano*, **2**: 1487–1491.
- Wu, L., Li, F., Xu, Y.Y., Zhang, J.W., Zhang, D.Q., Li, G.S. and Li, H.X. (2015). Plasmoninduced photoelectrocatalytic activity of Au nanoparticles enhanced TiO₂ nanotube arrays electrodes for environmental remediation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **164**: 217–224.
- Xie, Y., Ali, G., Yoo, S.H., Cho, S.O. (2010). Sonication-assisted synthesis of CdS quantum-dot-sensitized TiO₂ nanotube arrays with enhanced photoelectrochemical and photocatalytic activity. *ACS Applied Materials and Interfaces*, **2**: 2910–2914.
- Xie, K.P., Sun, L., Wang, C.L., Lai, Y.K., Wang, M.Y., Chen, H.B. and Lin, C.J. (2010). Photoelectrocatalytic properties of Ag nanoparticles loaded TiO₂ nanotube arrays prepared by pulse current deposition. *Electrochimica Acta*, **55**: 7211–7218.
- Xing, L., Jia, j., Wang, Y. and Dong, S. (2010). Pt modified TiO₂ nanotubes electrode: Preparation and electrocatalytic application for methanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**: 12169-12173
- Xu, Z., Li, X., Li, J., Wu, L., Zeng, Q. and Zhou, Z., (2013). Effect of CoOOH loading on the photoelectrocatalytic performance of WO₃ nanorod array film. *Applied Surface Science*, **284**: 285–290.
- Yan, G.T., Zhang, M., Hou, J. and Yang, J.J. (2011). Photoelectrochemical and photocatalytic properties of N plus S co-doped TiO₂ nanotube array films under visible light irradiation. *Materials Chemistry and Physics*, **129**: 553–557.
- Yang, H.H., Fan, W.G., Vaneski, A., Susha, A.S., Teoh, W.Y. and Rogach, A.L. (2012). Heterojunction engineering of CdTe and CdSe quantum dots on TiO₂ nanotube arrays: intricate effects of size-dependency and interfacial contact on photoconversion efficiencies. *Advanced Functional Materials*, **22**: 2821–2829.
- Yasuda, K. and Schmuki, P. (2007). Control of morphology and composition of self-organized zirconium titanate nanotubes formed in (NH₄)₂SO₄/NH₄F electrolytes. *Electrochimica Acta*, **52**: 4053–4061.

- Yin, Y.X., Jin, Z.G., Hou, F. (2007). Enhanced solar water-splitting efficiency using core/sheath heterostructure CdS/TiO₂ nanotube arrays. *Nanotechnology*, **18**: 495-608.
- Yoo, J., Lee, K. and Schmuki, P. (2013). Dewetted Au films form a highly active photocatalytic system on TiO₂ nanotube-stumps. *Electrochemistry Communication*, **34**: 351–355.
- Yoriya, S. and Grimes, C.A. (2010). Self-assembled TiO₂ nanotube arrays by anodization of titanium in diethylene glycol: approach to extended pore widening. *Langmuir*, **26**: 417–420.
- Yu, J.G., Dai, G.P. and Huang, B.B. (2009). Fabrication and characterization of visible-light-driven plasmonic photocatalyst Ag/AgCl/TiO₂ nanotube arrays. *Journal of Physical Chemistry C*, **113**: 16394–16401.
- Yu, S., Xi, M., Han, K., Wang, Z., Yang, W. and Zhu, H. (2010). Preparation and photoelectrocatalytic properties of polyaniline/layered manganese oxide self-assembled film. *Thin Solid Films*, **519**: 357–361.
- Yu, D.L., Zhu, X.F., Xu, Z., Zhong, X.M., Gui, Q.F., Song, Y., Zhang, S.Y., Chen, X.Y. and Li, D.D. (2014). Facile method to enhance the adhesion of TiO₂ nanotube arrays to Ti substrate. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**: 8001–8005.
- Yurdakal, S., Tek, B.S., Alagöz, O., Augugliaro, V., Loddo, V., Palmisano, G. and Palmisano, L. (2013). Photocatalytic Selective Oxidation of 5-(Hydroxymethyl)-2-furaldehyde to 2,5-Furandicarbaldehyde in Water by Using Anatase, Rutile, and Brookite TiO₂ Nanoparticles. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **1**: 456-461.
- Zahedi, F., Behpour, M., Ghoreishi, S.M. and Khalilian, H. (2015). Photocatalytic degradation of paraquat herbicide in the presence TiO₂ nanostructure thin films under visible and sun light irradiation using continuous flow photoreactor. *Solar Energy*, **120**: 287-295.

- Zhang, F.J., Chen, M.L. and Oh, W.C. (2010a). Visible light photoelectrocatalytic degradation of methylene blue by platinum-treated carbonnanotube/titania composites. *Asian Journal of Chemistry*, **22**: 5636–5648.
- Zhang, X.Y., Li, H.P., Cui, X.L. and Lin, Y. (2010b). Graphene/TiO₂ nanocomposites: synthesis, characterization and application in hydrogen evolution from water photocatalytic splitting. *Journal of Material Chemistry*, **20**: 2801–2806.
- Zhang, L., Pan, N.Q., Lin, S.W. (2014). Influence of Pt deposition on water-splitting hydrogen generation by highly-ordered TiO₂ nanotube arrays. *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**: 13474–13480.
- Zhang, X., Wang, F., Huang, H., Li, H., Han, X., Liu, Y. and Kang, Z.H. (2013). Carbon quantum dot sensitized TiO₂ nanotube arrays for photoelectrochemical hydrogen generation under visible light. *Nanoscale*, **5**: 2274–2278.
- Zhang, J.F., Wang, Y., Yu, C.P., Shu, X., Jiang, L., Cui, J.W., Chen, Z., Xie, T. and Wu, Y.C. (2014). Enhanced visible-light photoelectrochemical behaviour of heterojunction composite with Cu₂O nanoparticlesdecorated TiO₂ nanotube arrays. *New Journal of Chemistry*, **38**: 4975–4984.
- Zwilling, V., Darque-Ceretti, E., Boutry-Forveille, A., David, D., Perrin, M.Y. and Aucouturier, M. (1999). Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy. *Surface and Interface Analysis*, **27**: 629–63.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Turan MUTLU
Doğum Yeri ve Tarihi : Ankara- 1984
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) : 0532 691 2066/turanmutlu@gmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Şereflikoçhisar Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi
Ankara (1998-2001)
Lisans : Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü / Ankara, (2001-2007)
Çalıştığı Kurum ve Yıl : Redoks Kimyasal Biyolojik Mad. Ltd. Şti, (2008-...)

Ulusal Kongrelere Katılım:

1.Özcan, L., Mutlu, T., Yurdakal, S., “Nanotüp Yapılı TiO₂ Fotoanotlar Kullanılarak Parakuatın Fotoelektrokatalitik Bozundurulması”. 6. Fiziksel Kimya Kongresi, 15-18 Mayıs 2017, sayfa 88, Bülent Ecevit Üniversitesi, Zonguldak, Türkiye.

Uluslararası Kongrelere Katılım:

1. Mutlu, T., Özcan, L., Yurdakal, S., “Photoelectrocatalytic Degradation of Diquat by Using Nanotube Structured TiO₂ Photoanodes. International Congress on Chemistry and Materials Science, 5-7 Ekim 2017, sayfa 199, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye.

Kullandığı ve Deneyim Sahibi Olduğu Analitik Cihazlar:

AAS Cihazı: Atomik absorpsiyon spektrometre cihazı, Thermo Scientific-ICE3500

EA Cihazı: Elementel analiz (CHNSO) cihazı, Thermo Scientific-Flash2000

FT-IR Cihazı: Fourier transform infrared spektrometre cihazı, Thermo Scientific-İS10

GC Cihazı: Gaz kromatografi cihazı, Thermo Scientific- Trace1300

GC-MS Cihazı: Gaz kromatografi kütle spektrometre cihazı, Thermo Scientific – ISQ

GC-MS/MS Cihazı: Gaz kromatografi kütle/kütle spektrometre cihazı, Thermo

Scientific – TSQ 8000 Evo

IC Cihazı: İyon kromatografi cihazı, Thermo Scientific-ICS5000

ICP-OES Cihazı: İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometre cihazı, Thermo Scientific, ICAP7400

ICP-MS Cihazı: İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometre cihazı, Thermo Scientific, ICAPQ

HPLC Cihazı: Yüksek performanslı sıvı kromatografi cihazı, Shimadzu-Prominence

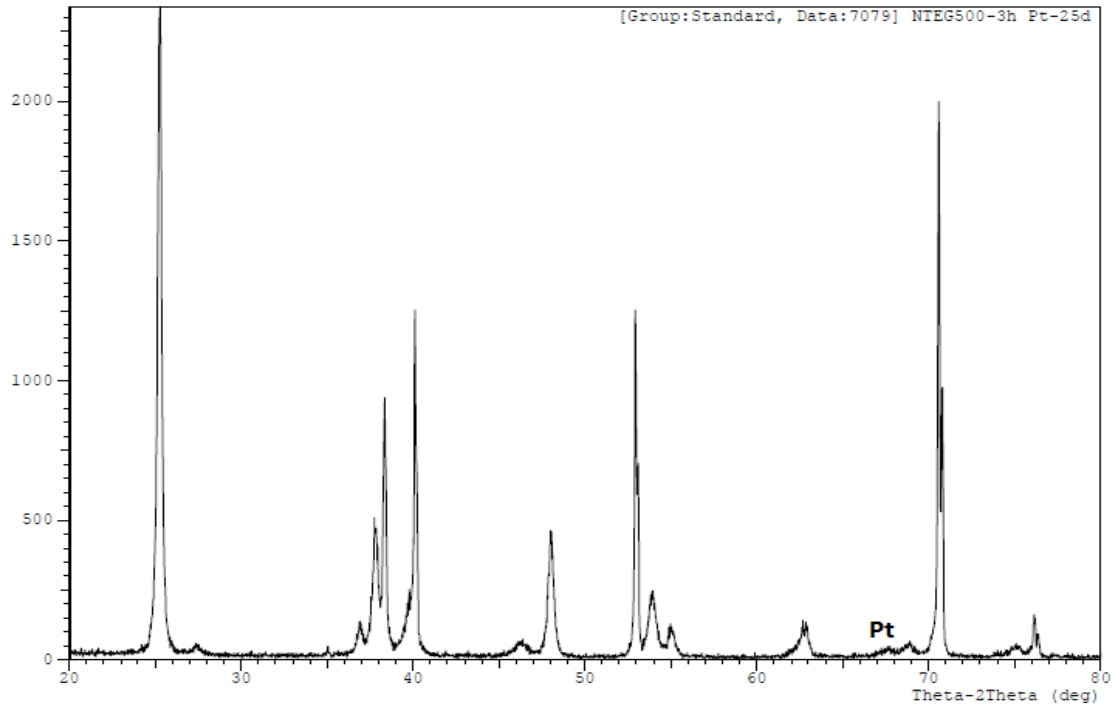
HRAM Orbitrap Cihazı: Yüksek çözünürlüklü gerçek kütle orbitrap kütle spektrometre cihazı, Thermo Scientific – QExactive

LC-MS/MS Cihazı: Sıvı kromatografi kütle/kütle spektrometre cihazı, Thermo Scientific – TSQ Quantum Access Max

TOC Cihazı: Toplam organik karbon cihazı, Shimadzu- TOC-L series

UV-Vis Cihazı: Morötesi-görünür bölge spektrofotometre cihazı, Shimadzu-UV-1700

EKLER



EK 1. Ti/TiO₂NTEG500-3h-Pt-25d elektrotunun XRD difraktogramı