

**TiO₂ ve AZOT KATKILI TiO₂ ile
p-ANİSALDEHİT, 2,5-FURANDİKARBALDEHİT ve
VANİLİN'İN ÇEVRE DOSTU KOŞULLARDA
FOTOKATALİTİK SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bilge Sina TEK

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Sedat YURDAKAL

KİMYA ANABİLİM DALI

Temmuz 2014

Bu tez çalışması, TÜBİTAK (Proje no: 111T489) ve Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri Koordinasyon Birimi (Proje no: 12.FEN.BİL.06) tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TiO₂ ve AZOT KATKILI TiO₂ ile *p*-ANİSALDEHİT, 2,5-FURANDİKARBALDEHİT ve VANİLİN'İN ÇEVRE DOSTU KOŞULLARDA FOTOKATALİTİK SENTEZİ

Bilge Sina TEK

Yrd.Doç.Dr. Sedat YURDAKAL

KİMYA ANABİLİM DALI

Temmuz 2014

TEZ ONAY SAYFASI

Bilge Sina TEK tarafından hazırlanan ‘‘5-(HİDROKSİMETİL)-2-FURALDEHİT’İN LABORATUVAR SENTEZİ TiO₂ NANOPARÇACIKLAR İLE FOTOKATALİTİK YÜKSELTGENMESİ’’ adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca .../.../... Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Sedat YURDAKAL

Başkan: Prof. Dr. Hayrettin TÜRK
Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi

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

Üye: Yrd. 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. Yılmaz Yalçın
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI

Afyon Kocatepe Üniversitesi

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

- 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.

.../.../....

Bilge Sina TEK

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TiO₂ ve AZOT KATKILI TiO₂ ile *p*-ANİSALDEHİT, 2,5-FURANDİKARBALDEHİT ve VANİLİN'İN ÇEVRE DOSTU KOŞULLARDA FOTOKATALİTİK SENTEZİ

Bilge Sina TEK

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Sedat YURDAKAL

Bu tez çalışması 3 temel çalışmadan oluşmaktadır. Tüm çalışmalarda laboratuvar sentezi (HP) TiO₂ katalizörler TiCl₄ çıkış maddesinden sol-jel yöntemi ile hazırlanmıştır. Ticari TiO₂ katalizörleri de kıyaslama amaçlı kullanılmıştır. HP katalizörleri BET Spesifik yüzey alanı, XRD, ESEM, UV-ref., TGA, FT-IR ve XPS yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Tüm katalizörler çevre dostu koşullarda; çözücü olarak suyun, yükseltgen olarak oksijenin ve enerji kaynağı olarak güneş veya UV ışığının kullanıldığı koşullarda endüstriyel açıdan önemli bazı bileşiklerin sentezlerinde kullanılmıştır. Çevre dostu koşullarda gerçekleşen sentez reaksiyonları için katalizörlerin sahip olması gereken özellikler bulunmuştur. Ayrıca katalizör hazırlama koşullarının, ışık kaynağının ve substrat çeşidinin reaksiyon aktivitesine ve ürün seçiciliğine etkisi, karakterizasyon ve deney sonuçları ile ilişkilendirilerek belirlenmiştir.

Tez çalışmasının ilk kısmında TiO₂'nin güneş ışığı altında etkin bir şekilde kullanımını sağlayabilmek için, azot katkılı anataz ve rutil bifazik HP TiO₂ katalizörler (N-HP), ürenin azot kaynağı olarak kullanılmasıyla hazırlanmıştır. Bu bifazik TiO₂ sentezinin hazırlanması ile iki fazın sinerjik etkisinden yararlanılmak istenilmiştir. Katkılama miktarının, yakma sıcaklığının ve ışık kaynağının etkisi çalışılmıştır. Bu katalizörlerin aktiflikleri ve seçicilikleri sulu ortamda 4-metoksibenzil alkolün (MBA) 4-metoksibenzaldehide (PAA) yükseltgenmesi reaksiyonu ile UV, görünür bölge (GB), UV-GB ve simüle güneş ışığı altında test edilmiştir. Hazırlanan az kristallenmiş amorf karakterdeki N-HP katalizörler ticari Degussa P25'ten çok daha yüksek seçicilik göstermiştir. Bu karakterdeki katalizörlerden özellikle N-HP5-1%-100 ve N-HP5-2%-100 sadece GB hariç UV, UV-GB ve simüle güneş ışığı altında ve su ortamında hem yüksek aktivite, hem de yüksek seçicilik (~%85) göstermişlerdir.

TiO₂'lere katılan azot miktarının artışı her bir katalizördeki anataz-rutil oranının artışına ve katalizör yüzeyinin hidrofiliğinin artmasına neden olmuştur. Katalizör karakterizasyonu sonuçları, gerçek bir katkılamının 300 °C sıcaklığından itibaren gerçekleştiğini göstermiş ve bu sıcaklık değerinin aynı zamanda kristalite ve hidrofobik katalizör oluşumu için de kritik olduğu bulunmuştur. Azot katkılaması ile katalizörün

görünür bölge absorbanası artmış, ancak aktivitesinde bir gelişme görülmemiştir. Buna karşın katkılama PAA oluşumu seçiciliğinde küçük bir iyileştirmeye sebep olmuştur.

XPS analizlerinin, TiO₂'nin kristalinitesinin belirlenmesinde de kullanılabileceği bulunduğumuz sonuçlardan biridir. Ayrıca XPS analizleri azotun TiO₂ kafesine yerleştiğini veya azot türlerinin TiO₂ yüzeyine adsorbe olduğunu belirlemede UV-ref. ve FT-IR analizleri ile birlikte değerlendirilmesi gerektiği bulunduğumuz bir başka bulgudur.

Tez çalışmasının ikinci kısmında anataz, rutil ve brukit fazlarında hazırladığımız HP katalizörleri kullanılarak, UV ışığı altında ve sulu ortamda 5-(hidroksimetil) furaldehit (HMF)'nin 2,5-furandikarbaldehit (FDC) fotokatalitik olarak seçici yükseltgenmesi çalışılmıştır. Sentezlenen ve karakterize edilen HP katalizörlerin ayrıca kristallenme oranları da belirlenmiştir. Ticari katalizörler (SA, Merck, Degussa P25) kıyaslama amaçlı kullanılmıştır. Farklı özellikteki katalizörlerin fotokatalitik olarak HMF yükseltgenme aktiviteleri ve FDC oluşum seçicilikleri kıyaslanmış, aktif ve seçici HMF yükseltgenme için katalizörde olması gereken özellikler belirlenmiştir. HP katalizörler ticari katalizörlere göre, kristallenme oranlarının düşük ve hidrofilik bir yüzeye sahip olmalarından dolayı, 2 kat daha fazla seçicilik göstermişlerdir (%25'e karşı %12). Ayrıca sulu ortama boşluk tutucu olarak suya kıyasla eser miktarda katılan metanol reaksiyon aktivitesini düşürürken, daha çok katalizör üzerindeki mineralizasyon bölgelerinde etkili olduğu için, FDC seçiciliğini arttırmıştır.

Tez çalışmasının üçüncü kısmında ise ortam asitliğinin (pH) çeşitli kristal yapı ve fazlardaki TiO₂ varlığında, su ortamında gerçekleştirilen sentez reaksiyonlarına hem seçicilik, hem de aktivite bağlamında etkisi incelenmiştir. pH'ın sudaki MBA'nın ve vanil alkolün (VA) aldehitlerine fotokatalitik sentezi HP ve ticari TiO₂ katalizörleri ile gerçekleştirilmiştir. pH reaksiyon hızını ve aldehit seçiciliğini oldukça fazla etkilemiş, bu etki substrat cinsine ve katalizör yapısına göre değişiklik göstermiştir. Optimum koşullar için düşük pH'larda MBA'nın PAA'ya %100 seçicilikte yükseltgenmesi gerçekleşirken VA'nın vaniline yükseltgenmesi sadece yüksek pH'larda ve ancak yaklaşık % 28 seçicilikte gerçekleşmiştir.

Elde edilen sonuçlar sıklıkla suda seçici olmadığı kabul edilen fotokatalitik işleme pH'ın kuvvetlice etki ettiğini göstermiştir. Dikkate değer bir diğer nokta, kristallenme oranı yüksek katalizörler varlığında yüksek pH'larda MBA ve VA yükseltgenmesinde reaksiyon hızları yüksek iken, amorf HP katalizörler varlığında düşük pH'larda MBA yükseltgenmesi yüksek reaksiyon hızlarında ve yüksek seçicilikte gerçekleştirilmiştir.

2014, xvi + 94 sayfa

Anahtar kelimeler: Heterojen fotokataliz, TiO₂, N-katkılı TiO₂, yeşil sentez, p-anisaldehit, 2,5-furandikarbaldehit, vanilin, pH etkisi, güneş ışığı, X-ray fotoelektron spektroskopisi.

ABSTRACT

M.Sc Thesis

ENVIRONMENTALLY FRIENDLY PHOTOCATALYTIC SYNTHESIS of *p*-ANISALDEHYDE, 2,5-FURANDICARBALDEHYDE and VANILLIN by NITROGEN DOPED TiO₂ and TiO₂

Bilge Sina TEK

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Sedat YURDAKAL

This thesis consists of 3 parts. All home-prepared (HP) TiO₂ photocatalysts in the thesis were prepared by using TiCl₄ as precursor by a sol-gel method. Commercial TiO₂ photocatalysts were used for comparison aims. HP photocatalysts were characterized by BET specific surface area, XRD, ESEM, UV-reflectance, TGA, FT-IR, and XPS methods. All catalysts were used for synthesis of some industrially important compounds in green conditions; by using water as solvent, oxygen as oxidant source, and sun or UV light as light source. The properties of photocatalysts for green synthesis were determined. In addition, the preparation condition of catalysts, light source and substrate kind on the effect of reaction activity and selectivity were determined by using characterization and experiment results.

In the first part of thesis, in order to increase the efficiency of TiO₂ under sun light, N-doped anatase-rutile biphasic photocatalysts (N-HP) were prepared by using urea as N-doping source. TiO₂ was synthesised in crystalline biphasic anatase-rutile forms aiming to get a synergic effect. The influence of doping amount, calcination temperature and light source has been studied. The samples photocatalytic activity and selectivity were tested for the partial oxidation of MBA to PAA in water under near-UV, visible, UV-visible and simulated solar light. The results show that less crystalline, amorphous N-TiO₂ samples are much more selective than that of Degussa P25. Especially, from these amorphous catalysts N-HP5-1%-100 and N-HP5-2%-100 showed high activity and selectivity (ca. 85%) under UV, UV-vis and simulated sun light, but not under visible light, in water.

Anatase-rutil ratio and hydrophobicity of catalyst surface were increased by N doping amount on TiO₂. The obtained catalyst characterization results show that the catalysts needed a thermal treatment temperature higher than 300 °C for real nitrogen doping; this treatment allowed obtaining crystalline and hydrophobic samples. The results show that N-doping improves visible light absorption of catalysts whereas reaction rate does not

increase. Selectivity was higher in the presence of badly crystallized catalysts, whereas doping seems to have a slightly improving effect.

It was also found that XPS analysis could be used for determining crystallinity of TiO₂. Moreover, XPS analysis must be used together with DRS and FT-IR to determine whether N is incorporated on TiO₂ lattice or N species are just adsorbed on TiO₂ surface.

In the second part of thesis, 5-(Hydroxymethyl)-2-furaldehyde (HMF) was selectively oxidized to 2,5-furandicarbaldehyde (FDC) in aqueous medium by using HP anatase, rutile, and brookite TiO₂ nanoparticles. Crystalline ratios of synthesized and characterised HP samples were also determined. Commercial TiO₂ catalysts (SA, Merck, Degussa P25) were also used for comparison aim. The HMF oxidation activity and FDC selectivity of catalysts in different properties were compared each other and the properties of catalysts for active and selective HMF oxidation were determined. The reactivity results showed that HP catalysts are predominantly amorphous and give rise to selectivities toward FDC more than twice that of commercial and well-crystallized catalysts (ca. 25% toward ca. 12%).

With the aim of improving the selectivity toward partial oxidation reaction, trace amount of methanol respect to water as an efficient hole trap was added to the reacting suspension. The results indicate that in the methanol containing photocatalytic system methanol acts as an efficient hole trap by decreasing the overall degradation rate, but it affects in a more significant way the mineralization reaction as the selectivity increases.

In the third part of thesis, the influence of pH on the photocatalytic partial oxidation of MBA and vanillyl alcohol (VA) to their corresponding aldehydes in aqueous suspension was investigated by using amorphous HP and crystalline commercial TiO₂ photocatalysts. Selectivities of 100% in MBA oxidation have been obtained at low pH's, whereas selective (28%) VA oxidation has been fulfilled at high pH values by using both HP and commercial photocatalysts. The results clearly show as tuning pH can strongly impart selectivity to photocatalytic processes which are often quite unselective in aqueous suspensions.

The obtained results show that pH efficiently effects to photocatalytic processes. Notably, the reaction rates in the presence of crystalline catalysts are generally high at very high pH's by oxidising both MBA and VA; conversely, the use of amorphous HP samples give rise to high reaction rates and selectivities at low pH's in MBA oxidation.

2014, xvi + 94 pages

Keywords: Heterojenous photocatalysis, TiO₂, N doped TiO₂, green synthesis, p-anisaldehyde, 2,5-furandicarbaldehyde, vanillin, pH effect, solar irradiation, X-ray photoelectron spectroscopy.

TEŞEKKÜR

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu tez konusunun seçilmesi, planlanması, yürütülmesi, hazırlanması ve Yüksek Lisans'ın ders aşamasından tezin bitim aşamasına kadar fedakarlık, sabır, samimi anlayış gösteren, değerli bilgi ve yardımlarıyla beni yönlendiren, deneysel çalışmaların takip edilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Sedat YURDAKAL'a Bu tez çalışmasında TGA ve FT-IR analizlerinin yapılmasında emeği geçen Doç. Dr. Levent ÖZCAN'a, "Anataz, Rutil ve Brukit TiO₂ Nanoparçacıkları Kullanarak 5-Hidroksimetil-2-Furaldehit'in 2,5-Furandikarbaldehit'e Seçici Fotokatalitik Yükseltgenmesi" çalışmasındaki katkılarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Oğuzhan ALAGÖZ'e (AKÜ, Mühendislik Fakültesi), Erasmus staj dönemimde "TiO₂ Katalizörler ile 4-Metoksibenzil Alkol ve Vanil Alkolün Aldehitlerine Fotokatalitik Sentezi Üzerine pH Etkisi" çalışması için "fotokataliz laboratuvarında" çalışma imkânı sunan Prof. Leonardo PALMISANO (Palermo Üniversitesi), ayrıca bu çalışmadaki katkılarından dolayı Prof. Vincenzo AUGUGLIARO'ya (Palermo Üniversitesi), ekonomik katkılarından dolayı TÜBİTAK'a (Proje no: 111T489) ve BAP'a (Proje no: 12.FEN.BİL.06) ve

Bu tez çalışması sırasında sabrını ve anlayışını esirgemeyen aileme,

Teşekkür ederim.

Bilge Sina TEK

AFYONKARAHİSAR, Temmuz 2014

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa	
ÖZET.....	i	
ABSTRACT.....	iii	
TEŞEKKÜR.....	v	
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi	
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii	
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii	
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii	
ŞEMALAR DİZİNİ.....	xv	
1. GİRİŞ.....	1	
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ.....	8	
2.1 Fotokatalizör.....	9	
2.2 İletkenler, Yalıtkanlar ve Yarı iletkenler.....	9	
2.3 Fotokatalitik İşlemler.....	11	
2.4 Fotokatalizör Olarak TiO ₂	14	
2.5 TiO ₂ 'nin Yaygın Kullanım Alanları.....	17	
2.5.1 Çevrenin Korunması Çalışmaları.....	17	
2.5.2 Süperhidrofilik Etki.....	18	
2.5.3 Foto-koruma ve Korozyon Karşıtı Etkiler.....	19	
2.5.4 Fotokatalitik Sentez Çalışmaları.....	19	
3. DENEYSEL KISIM.....	20	
3.1 Fotokatalizörlerin Hazırlanması.....	20	
3.1.1 Azot Katkılı TiO ₂ (NHP5-Y-Z) Fotokatalizörlerinin Hazırlanması.....	20	
3.1.2 Anataz Fazlı TiO ₂ (HPA) Fotokatalizörünün Hazırlanması.....	20	
3.1.3 Rutil Fazlı TiO ₂ (HPR) Fotokatalizörünün Hazırlanması.....	21	
3.1.4 Brukit Fazlı TiO ₂ (HPB) Fotokatalizörünün Hazırlanması.....	22	
3.1.5 HP0,5 Fotokatalizörünün Hazırlanması.....	22	
3.1.6 HP0'ın Hazırlanması.....	22	
3.1.7 BDH-HP0,5 BDH-HP0,5-300 Fotokatalizörlerinin Hazırlanması.....	22	
3.2. Fotokatalizörlerin Karakterizasyonlarında Kullanılan Teknikler.....	23	
3.3. Fotokatalitik Deneylerin Kurulumu ve Prosedür.....	24	
3.3.1 Azot Katkılı Bifazik Anataz-Rutil TiO ₂ Fotokatalizörler ile 4-Metoksibenzil Alkol'ün Suda Fotokatalitik Yükseltgenmesi.....	24	
3.3.2 Anataz, Rutil, Brukit TiO ₂ Nanopartikülleri Kullanarak 5-Hidroksimetil-2-Furaldehit'in 2,5-Furandikarbaldehite Seçici Fotokatalitik Yükseltgenmesi.....	27	
3.3.3 Laboratuvar Sentezi (HP) ve Ticari TiO ₂ Katalizörler ile 4-	28	

Metoksibenzil Alkol (MBA) ve Vanil Alkolün (VA) Aldehitlerine Fotokatalitik Sentezi Üzerine pH Etkisi.....	
3.4. Analitik Teknikler.....	29
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	30
4.1. Azot Katkılı TiO ₂ Fotokatalizörleri ile 4-Metoksibenzil Alkol'ün Sulu Süspansiyonda Fotokatalitik Yükseltgenmesi.....	30
4.1.1 Katalizörlerin Karakterizasyonu.....	30
4.1.2 Fotoaktivite.....	41
4.2. Anataz, Rutil ve Brukit TiO ₂ Nanopartikülleri Kullanarak Hidroksimetil-2-Furaldehit'in 2,5-Furandikarbaldehite Seçici Fotokatalitik Yükseltgenmesi.....	47
4.2.1 Katalizörlerin Karakterizasyonu.....	47
4.2.2 Fotoaktivite.....	51
4.3. Laboratuvar sentezi (HP) ve Ticari TiO ₂ Katalizörler ile 4-Metoksibenzil Alkol (MBA) ve Vanil Alkolün (VA) Aldehitlerine Fotokatalitik Sentezi Üzerine pH Etkisi.....	57
4.3.1 Katalizörlerin Karakterizasyonu.....	57
4.3.2 Fotoaktivite.....	59
5. SONUÇLAR.....	69
6. KAYNAKLAR.....	72
EKLER.....	85
ÖZGEÇMİŞ.....	92

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Katalizörler

- HP5-100:** Sol-jel metoduyla, geri soğutucu altında 5 saat süreyle, 100 °C sıcaklıkta hazırlanan laboratuvar sentezi (HP) katalizör.
- NHP5-0,25%-100:** HP5-100 katalizörü hazırlanırken, TiO₂'e %0,25 oranında azot katkılanmış katalizör.
- NHP5-0,5%-100:** HP5-100 katalizörü hazırlanırken, TiO₂'e %0,5 oranında azot katkılanmış katalizör.
- NHP5-1%-100:** HP5-100 katalizörü hazırlanırken, TiO₂'e %1 oranında azot katkılanmış katalizör.
- NHP5-2%-100:** HP5-100 katalizörü hazırlanırken, TiO₂'e %2 oranında azot katkılanmış katalizör.
- NHP5-2%-200:** NHP5-2%-100'ün 3 saat 200 °C'ta yakılmasıyla hazırlanan katalizör.
- NHP5-2%-300:** NHP5-2%-200'ün 3 saat 300 °C'ta yakılmasıyla hazırlanan katalizör.
- HP5-400:** HP5-100'ün 3 saat 400 °C'ta yakılmasıyla hazırlanan katalizör.
- NHP5-0,25%-400:** NHP5-0,25%-100'ün 3 saat 400 °C'ta yakılmasıyla hazırlanan katalizör.
- NHP5-0,5%-400:** NHP5-0,5%-100'ün 3 saat 400 °C'ta yakılmasıyla hazırlanan katalizör.
- NHP5-1%-400:** NHP5-1%-100'ün 3 saat 400 °C'ta yakılmasıyla hazırlanan katalizör.
- NHP5-2%-400:** NHP5-2%-100'ün 3 saat 400 °C'ta yakılmasıyla hazırlanan katalizör.

P25:	Ticari TiO ₂ (Degussa P25, %80 anataz ve %20 rutil) katalizörü.
SA:	Ticari TiO ₂ (Sigma-Aldrich, %100 rutil) katalizörü.
Merck:	Ticari TiO ₂ (Merck, %100 anataz) katalizörü.
HPB:	Laboratuvar sentezi brukit TiO ₂ katalizörü
HPA:	Laboratuvar sentezi anataz TiO ₂ katalizörü
HPR:	Laboratuvar sentezi rutil TiO ₂ Katalizörü
HP0:	Oda sıcaklığında hazırlanan TiO ₂ katalizörü
HP0,5:	Sol-jel metoduyla, geri soğutucu altında 0,5 saat süreyle, 100 °C sıcaklıkta hazırlanan HP katalizör.
BDH:	Anataz fazlı ticari TiO ₂ katalizörü
BDH-HP0,5:	BDH üzerinde HP0,5'in çöktürülerek hazırlanmasıyla sentezlenen katalizör.
BDH-HP0,5-300:	BDH-HP0,5'in 300 °C'de 3 saat yakılmasıyla hazırlanan katalizör

Yöntemler

XPS:	X-ray Foto-elektron Spektrofotometresi
SEM:	Taramalı Elektron Spektrofotometresi
XRD:	X-ışını Kırınım Spektrofotometresi
BET:	Brunauer–Emmett–Teller
HPLC:	Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi
TGA:	Termogravimetrik Analiz
NMR:	Nükleer Manyetik Rezonans
UV-Vis:	Ultra Viyole - Görünür Bölge Spektroskopisi

TOC:	Toplam Organik Karbon
ATR-FTIR:	Zayıflatılmış Toplam Yansımaya (Attenuated Total Reflection) Infrared Spektroskopisi

Substratlar ve Ürünler

MBA:	4-Metoksibenzil alkol
PAA:	4-Metoksibenzaldehit (<i>p</i> -anisaldehit)
HMF:	5-Hidroksimetil-2-Furaldehit
FDC:	2,5-Furandikarbaldehit
VA:	Vanil alkol
VAN:	Vanilin (vanil aldehit)
BA:	Benzil alkol
BAD:	Benzaldehit

Diğer

A:	Anataz
R:	Rutil
B:	Brukit
SSA:	Spesifik yüzey alanı
GB:	Görünür bölge
UV:	Ultra-viyole
GB-UV:	Görünür bölge-Ultra-viyole
e⁻:	Elektron
h⁺:	Pozitif yüklü boşluk

e^-/h^+	Elektron-boşluk çifti
h:	Plank sabiti, $6,63 \cdot 10^{-34}$ J·s
v:	Frekans
HO·:	Hidroksil radikali
HO₂·:	Hidroperoksit radikali
O₂⁻·:	Süperoksit iyonu
OX₁:	Oksitleme ajanı olarak oksijen
OX₂:	Elektron alıcısı
MO:	Moleküler orbital teorisi
Eg:	Bant genişliği

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1	a) Katkılanmamış , b) karbon katkılanmış , c) kükürt katkılanmış, d) azot katkılanmış TiO ₂ 'nin UV-Görünür bölge absorbands spektrumu..... 5
Şekil 2.1	İletkenler (A ve B), yalıtkanlar (C) ve yarı iletkenler (D) için enerji bantları..... 11
Şekil 2.2	Bir redox sistemiyle etkileşimde ve ışıkla muamele edilmekte olan yarı iletken parçacık üzerinde meydana gelen fotokatalitik işlemin şeması. Ox ₁ ile simgelenen oksitleme ajanı oksijen iken, indirgenme ajanı bir organik bileşiktir..... 12
Şekil 2.3	Bazı yarı iletkenlerin bant aralığı enerjisi diyagramı..... 14
Şekil 2.4	Anataz ve Rutil kristallerinin birim hücreleri ile atomlar arasındaki bağ uzunlukları ve bağ açıları..... 15
Şekil 2.5	Işık uyarımalı süperhidrofilikliğin mekanizması..... 19
Şekil 3.1	UV-GB deney sistemi (a): Solda fotoreaktör, ortada peristaltik pompa ve sağda da ceketten geçirilmek üzere kullanılan NaNO ₂ çözeltisi görülmektedir. Bu deney sisteminde kullanılan Tungsten halojen lamba (100W) (b) ve onun spektrumu (c)..... 25
Şekil 3.2	Güneş ışığı simülatörünün resmi ve ışık kaynağının spektrumu (sağda)..... 26
Şekil 3.3	UV ışığı altında gerçekleştirilen deneyler için deney sistemi (a), UV Lambaları (b) ve UV lambasının spektrumu (c)..... 26
Şekil 3.4	Silindirik Fotokatalitik Reaktör..... 28
Şekil 4.1	Azot katkılı ve katkısız TiO ₂ örneklerinin XRD difraktogramları... 31
Şekil 4.2	Azot Katkılı ve katkısız TiO ₂ örneklerin UV-görünür bölge spektrumları (a) ve farklı sıcaklıklarda ısıl muamele edilen NHP5-%2 örneğinin UV-görünür bölge spektrumları (b)..... 34
Şekil 4.3	Kristallenmiş (a) ve amorf yapıdaki (b) TiO ₂ fotokatalizörler ile farklı sıcaklıklarda ısıl muamele edilen NHP5-%2 (c) katalizörlerinin TGA analizleri..... 36
Şekil 4.4	Üre, katkısız TiO ₂ ve farklı sıcaklıklarda hazırlanan azot katkılı TiO ₂ örneklerin FT-IR spektrumu..... 39
Şekil 4.5	Azot katkılı ve katkısız TiO ₂ örneklerinin N-1s, Ti-2p ve O-1s XPS spektrumu..... 40
Şekil 4.6	Katkısız ve azot katkılı (2%) TiO ₂ örnekleri kullanılarak MBA'nın UV (a) ve UV-GB (b) ışık kaynakları altında fotokatalitik yükseltgenmesinin deneysel sonuçları. MBA'nın başlangıç derişimi: 0,6 mM, katalizör miktarı: 0,6g/L, C/Co Derişimin başlangıç derişimine oranı..... 46
Şekil 4.7	HP ve ticari TiO ₂ katalizörlerin XRD difraktogramları..... 48

Şekil 4.8	SA, Merck, P25, HPB, HPR ve HPA katalizörlerinin TGA eğrileri.....	51
Şekil 4.9	HMF'nin HPB (0,2 g/L) katalizörü ile fotokatalitik yükseltgenme reaksiyonuna ait deneysel sonuçlar. Semboller: HMF (◆), FDC (◇) ve CO ₂ (○) derişimleri. Karbon dengesi (Δ), seçicilik (●) ve dönüşüm (▲) değerleri yüzde olarak sağ ordinatta verilmiştir.....	52
Şekil 4.10	HMF'nin P25 (0,2 g/L) katalizörü ile fotokatalitik yükseltgenme reaksiyonuna ait deneysel sonuçlar. Semboller: HMF (◆) ve FDC (■) derişimleri. FDC derişimi değerleri sağ ordinatta verilmiştir....	52
Şekil 4.11	HMF'nin HPA (0,2 g/L) katalizörü ile metanol varlığında ve yokluğunda fotokatalitik yükseltgenme reaksiyonuna ait deneysel sonuçlar. Semboller: Metanol varlığında HMF (◆) ve FDC (◇) derişimleri. Metanol yokluğunda HMF (▲) ve FDC (Δ) derişimleri. FDC derişimi değerleri sağ ordinatta verilmiştir.....	55
Şekil 4.12	Örneklerin XRD difraktogramları: (a) P25; (b) Merck; (c) BDH; (d) HP0,5; (e) BDH-HP0,5; (f) BDH-HP0,5-573; (g) HP0.....	58
Şekil 4.13	(a) HP0,5; (b) BDH ve (c) BDH-HP0,5'nin SEM fotoğrafları.....	58
Şekil 4.14	İyi kristallenmiş (üstte) ve kötü kristallenmiş (altta) katalizörlerin varlığında MBA'nın PAA'ya yükseltgenmesinde seçiciliğe karşı pH değerleri karşı pH değer.....	67
Şekil 4.15	İyi kristallenmiş (üst şekil) ve kötü kristallenmiş (alt şekil) katalizörlerin varlığında MBA'nın PAA'ya yükseltgenmesinde başlangıç reaksiyon hızlarına karşı pH değerleri.....	68

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3.1	Substrat ve ürünlerin kimyasal yapıları; MBA:4-metoksibenzil alkol, HMF: 5-hidroksimetil-2-furaldehit, VA: vanil alkol, PAA: p-anisaldehit, FDC: 2,5-furandikarbaldehit, VAN: vanilin..... 24
Çizelge 3.2	Işık kaynaklarının özellikleri..... 27
Çizelge 4.1	Fotokatalizörlerin kristal fazı, BET spesifik yüzey alanı (SSA) ve birincil kristal boyutları..... 33
Çizelge 4.2	TGA analizlerinde belirlenen TiO ₂ katalizörlerinin yüzeyindeki fiziksel olarak adsorplanmış su ve OH gruplarının kütlece yüzde değerleri..... 38
Çizelge 4.3	Azot katkılı ve katkılı olmayan TiO ₂ fotokatalizörlerinin ana fotoelektron piklerinin bağlanma enerjileri..... 40
Çizelge 4.4	UV, UV-GB, GB ve güneş ışığı altında gerçekleştirilen fotokatalitik deneylerin sonuçları. Başlangıç MBA derişimi: 0,6 mM; katalizör miktarı: 0,6 g/L. Seçicilik değerleri %50 dönüşüm için ve dönüşüm değerleri 3 saat fotokatalitik işlem için hesaplanmıştır..... 43
Çizelge 4.5	Katalizörlerin kristal fazı, kristallenme oranı, BET spesifik yüzey alanı (SSA), aglomer ve kristal boyutu ile bu katalizörlerin HMF'nin FDC'ye fotokatalitik yükseltgenmesine ait deney sonuçları ^a 49
Çizelge 4.6	TiO ₂ katalizörlerin TGA analizlerinden belirlenen katalizör yüzeyindeki fiziksel olarak adsorplanmış su ve OH gruplarının kütlece yüzde değerleri..... 50
Çizelge 4.7	Fotokatalizörlerin kristal fazları (A: anataz; R: rutile), kristallenme oranları, BET spesifik alanları (SSA), aglomer ve kristal boyutları..... 59
Çizelge 4.8	Farklı pH değerlerinde fotokatalitik MBA yükseltgenmesi sonuçları. Başlangıç MBA derişimi: 0,5 mM, katalizör miktarı: 0,4 g L ⁻¹ . Seçicilik sonuçları %15 ve %50 dönüşüm değerleri için hesaplanmıştır. Dönüşüm değerleri 3 saat radyasyon zamanı için verilmiştir. pH değerleri NaOH ve HCl çözeltileri ile ayarlanmıştır..... 61
Çizelge 4.9	Farklı asit kaynakları ve iyonlarla ayarlanan pH'ın MBA yükseltgenmesine etkisi. Başlangıç MBA: 0,5 mM, katalizör miktarı: 0,4 g L ⁻¹ . Seçicilik değerleri %15 ve %50 dönüşüm değerleri için hesaplanmıştır. Dönüşüm değerleri 3 saat radyasyon zamanı için verilmiştir..... 62

Çizelge 4.10	Farklı pH ortamlarında PAA ve VAN yükseltgenmesinin fotokatalitik sonuçları. PAA ve VAN başlangıç derişimi: 0,5 mM; katalizör miktarı: 0,4 g·L ⁻¹ . Dönüşüm değerleri 2 saat radyasyon zamanına göre hesaplanmıştır.....	64
Çizelge 4.11	Farklı pH değerlerinde fotokatalitik VA yükseltgenmesi sonuçları. Başlangıç VA derişimi: 0,5 mM, katalizör miktarı: 0,4 g L ⁻¹ . Seçicilik değerleri sırasıyla %15 ve 3 saat radyasyon değerleri için hesaplanmıştır. pH değerleri NaOH ve HCl çözeltileri ile ayarlanmıştır.....	65

ŞEMA DİZİNİ

	Sayfa
Şema 3.1 Anataz (kısa oklar) ve rutil (uzun oklar) fazlı TiO ₂ fotokatalizörlerinin hazırlanmasının şematik gösterimi.....	21
Şema 4.1 HMF'nin katalizör yüzeyine adsorpsiyonu ile başlayan fotokatalitik sürecin seçici yükseltgenme veya mineralizasyon olmak üzere iki fotokatalitik yükseltgenme yoluna ait mekanizmasını göstermektedir.....	56

1. GİRİŞ

Alkollerin (-CH₂OH) aldehitlere (-CHO) kısmi yükseltgenmesi birçok organik sentezin reaksiyon basamaklarında kullanıldığından endüstriyel açıdan oldukça önemli bir işlemdir. Örnek olarak, aldehit türevlerinin meşrubat ve şekerleme endüstrilerinde geniş ölçüde kullanılmasından dolayı, bu işlem birçok organik bileşiğin sentezinde kullanılır (Mao and Bakac 1996, Pillai and Demessie 2002). Bu işlem genellikle yüksek sıcaklıkta ve çevreye zararlı organik çözücüler içinde yürütülmekte ve bu işlemlerde kromat ve permanganat gibi çevreye zararlı yükseltgenler kullanılmaktadır (ten Brink *et al.* 2000, Enache *et al.* 2006, Li and Chen 2006, Ohkubo *et al.* 2006).

Son yıllarda sağlık ve çevresel nedenlerden dolayı alkollerin seçici yükseltgenmesindeki problemlerin üstesinden gelmek için kimya araştırmalarının önemli bir hedefi yüksek dönüşüm ve seçicilikte yükseltgenmenin sağlanmasının yanında su ve süper kritik CO₂ gibi çevreyi kirletmeyen çözücülerin kullanıldığı çevre dostu işlemler geliştirmek olmuştur. Yükseltgen olarak atmosferdeki oksijen gazının ve çözücü olarak suyun kullanıldığı koşullarda alkollerin fotokatalitik olarak seçici yükseltgenmeleri çevre dostu bir yöntem olarak gösterilebilir (Palmisano *et al.* 2007a).

Zararlı bileşiklerin fotokatalitik bozundurulması çalışmaları oldukça başarılı ve yaygın olmasına karşın, su veya gaz fazında fotokatalitik sentez çalışmaları henüz gelişmektedir. TiO₂ yarı iletkeni varlığında fotokatalitik olarak benzenlerin hidrosillenmesi (Shiraishi 2005), alifatik bileşiklerin alkol, aldehit, keton veya karboksilli asitlere yükseltgenmeleri (Amadelli *et al.* 1992, Gonzalez *et al.* 1999), olefinlerin epoksitlenmesi (Yoshida *et al.* 1999, Murata *et al.* 2005), çok halkalı aromatiklerin yükseltgenmesi (Cermenati *et al.* 1998, 2003), CO₂'in metana indirgenmesi (Yamashita *et al.* 1998, Ikeue *et al.* 1999), C-N (Ohtani *et al.* 1986, Maldotti *et al.* 2005) ve C-C eşleşme (Marinkovic and Hoffmann 2001, Caronna *et al.* 2005) reaksiyonları fotokatalitik sentez çalışmalarına örnek olarak gösterilebilir.

TiO₂ katalizörü varlığında alkoller de fotokatalitik olarak yükseltgenmişlerdir. Bazı alkollerin aldehit ve ketonlara seçici yükseltgenmeleri gaz fazında (Pillai and Sahle-

Demessie 2002) veya asetonitril sıvı fazında (Mohamed *et al.* 2002b) yüksek verimde gerçekleştirilmiştir. TiO₂ (Aldrich, anataz) katalizörü varlığında ve asetonitril içinde çeşitli aromatik alkollerin yükseltgenmesinde kabul edilebilir seçicilik gözlenmiş ve alkolün yapısına bağlı olarak aldehit veya ketonla birlikte önemli miktarda aromatik asit belirlenmiştir (Mohamed *et al.* 2002a).

TiO₂ katalizörü varlığındaki fotokatalitik sentez çalışmalarının neredeyse tamamı, suda kabul edilebilir bir seçicilik göstermediğinden dolayı, organik çözücüler içinde yürütülmüştür. TiO₂ katalizörü varlığında ve su içerisinde yürütülen ve seçicilik bağlamında iyi sonuçlar alınan ilk fotokatalitik sentez çalışması “Schiavello-Grillone” araştırma grubuna aittir (Palmisano *et al.* 2007b). Bu çalışmada 4-metoksibenzil alkolden (MBA), 4-metoksibenzaldehit (PAA)’in seçici fotokatalitik yükseltgenmesi HP ve ticari TiO₂ katalizörleri (Degussa P25 ve Merck) varlığında kesikli bir fotoreaktörde gerçekleştirilmiştir. Nano yapıdaki TiO₂ katalizörler, ılımlı koşullarda hazırlanan berrak TiCl₄:H₂O (1:10, v/v) çözeltisinin farklı sürelerde kaynatılması ile sentezlenmiştir. TiO₂ örneklerinin kristallenme oranı kaynama süreleriyle orantılı olarak artmıştır. Buna bağlı olarak reaksiyon hızlarında da bir artış göstermiş, ancak oluşan PAA için en yüksek seçicilik (% 41,5) kristallenme oranı en az olan katalizör varlığında elde edilmiştir. HP katalizörler ile kıyaslanması için seçilen bu iki ticari katalizör varlığında ise çok daha az (yaklaşık dördte biri) bir seçicilik görülmüştür. Reaksiyon sonucunda eser miktarlarda 4-metoksibenzoik asit, alifatik bileşikler ve CO₂ yan ürün olarak oluşmuştur.

Bunu izleyen bir çalışmada ise, benzil alkol (BA) ile MBA’nın sudaki fotokatalitik yükseltgenmesi ticari TiO₂ katalizörleri (Rutil Sigma-Aldrich, Merck, Degussa P25) ve 333 K (HP333) gibi daha düşük bir sıcaklıkta hazırlanan rutil TiO₂ katalizörüyle gerçekleştirilmiştir (Augugliaro *et al.* 2008a, Yurdakal *et al.* 2008b). HP333 katalizörü varlığında %50 dönüşüm için % 38 BAD ve % 60 PAA seçiciliği saptanmıştır. Bu seçicilik değerleri aynı deneysel koşullarda ve ticari katalizörlerin varlığında gerçekleşen reaksiyonlarınkinden 3-7 kat daha yüksektir. Bu çalışmada ayrıca katalizörü hazırlama sıcaklığının aldehit oluşumuna seçiciliğini incelemek amacıyla HP333’nin bir kısmı 673 K’de (HP673) ve bir kısmı da 973 K (HP973) de yakılarak aynı reaksiyonlarda

kullanılmıştır. Yakma sıcaklığı arttıkça kristallenme oranı artmış ve seçicilik değerleri düşmüştür. Aktiviteleri ise HP673'ün varlığında bir miktar artmasına karşın, HP973'ün varlığında düşmüştür. Bu reaksiyon hızındaki düşüşe yüksek sıcaklıkta TiO₂ yüzeyindeki hidroksil grubu yoğunluğunun azalması sebep olmuştur. Bu sonuç ayrıca aldehit seçiciliğinin sadece reaksiyon hızının azalmasıyla ilişkilendirilemeyeceğini göstermiştir. Ayrıca HP333 varlığında sadece aldehit ve yan ürün olarak da CO₂ oluşurken, ticari veya kristallenme oranı yüksek HP katalizörler varlığında bu ürünlerin yanında aromatik asit ve hidroksillenmiş aromatik bileşikler de oluşmuştur. Buna ilaveten tüm deney koşullarında PAA oluşumu seçiciliği BAD'ninkinden daha yüksek olması, PAA'de elektron sağlayıcı metoksi grubunun bulunması ve PAA'nin BAD'dan daha hidrofilik olup, oluşur oluşmaz tekrar oksidasyona uğramadan su fazına desorpsiyonu kolaylığı nedeniyledir.

Ardından, aldehit oluşumu seçiciliğini arttırmak için yapılan bir çalışmada ilk kez herhangi bir katkı maddesi içermeyen farklı oranlardaki H₂O/TiCl₄'lerden rutil fazında TiO₂'ler oda sıcaklığında hazırlanmış ve su içinde fotokatalitik olarak MBA'nın PAA'ye yükseltgenmesi için kullanılmıştır (Yurdakal *et al.* 2009). Hazırlanan katalizörler aldehit oluşumu için H₂O/TiCl₄ oranına göre % 45-74 arasında bir seçicilik göstermişlerdir. Bu değer ticari rutil katalizörden 4 kat kadar yüksek bir değerdir. Bu reaksiyonda en yüksek seçiciliği gösteren laboratuvar sentezi katalizör ile ticari rutil katalizörün kullanılması ile benzil, 4-metilbenzil ve 4-nitrobenzil alkoller de süstitüe grubun reaksiyon hızına ve seçiciliğine etkisini incelemek için yükseltgenmişlerdir. Metoksi grubunun bulunması hem seçiciliği hem de reaksiyon hızını olumlu etkilerken, nitro grubunun bulunması bu her iki parametreyi de olumsuz etkilemiş, bu süstitüe grupların seçiciliğe ve aldehit oluşumu reaksiyonu hızına bağımlılığı Hammett bağıntısı ile oldukça uyumlu olduğu görülmüştür (Hammett 1937). Bu çalışma kimya alanının en prestijli dergilerinden Green Chemistry dergisinin 2009 yılı Nisan sayısına kapak olmuştur (Yurdakal *et al.* 2009).

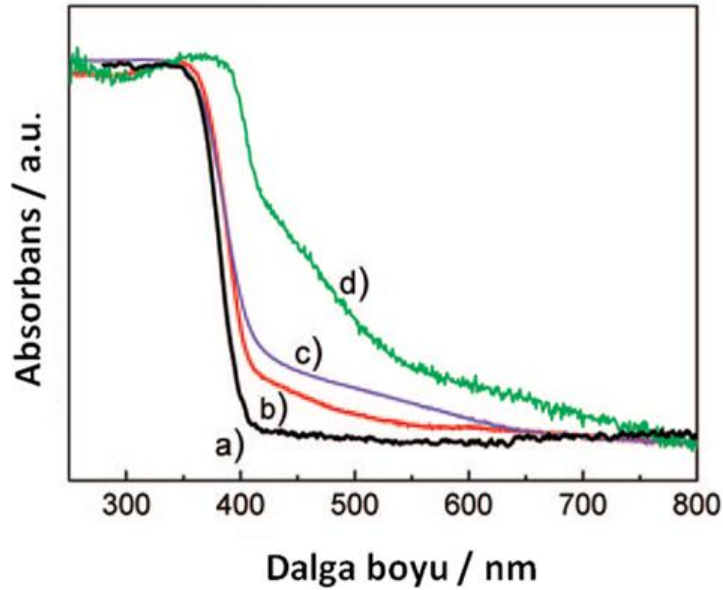
Ayrıca laboratuvar sentezi TiO₂'nin ince bir film olarak kaplanmış Pyrex boncuk içeren sabit yataklı ve sürekli bir fotoreaktör hazırlanmış ve MBA'nın sudaki fotokatalitik yükseltgenmesi bu reaktörde gerçekleştirilerek bu tür reaksiyonların endüstriyel alanda da uygulanabilirliği gösterilmiştir (Yurdakal *et al.* 2010). Sonuçlar bu yükseltgenme

reaksiyonunun iki paralel yönde ilerlediğini göstermiştir. Birincisi aldehite yükseltgenmesi, diğeri ise CO₂'e mineralizasyonudur. Seçici yükseltgenme ve mineralizasyonun kinetik modellenmesi Langmuir Hinshelwood benzeri denklemlerle yapılmıştır.

Buna ilaveten bir başka çalışmada ise, seçicilik artışı alifatik alkollele sağlanmıştır; az miktarlarda bir alifatik alkolün reaksiyon ortamına ilave edilmesiyle MBA'nın yükseltgenme hızı düşmüş, ancak aldehit oluşumu seçiciliği 1,5 kata kadar artmıştır (Augugliaro *et al.* 2008b). Bu seçicilik artışını ve laboratuvar sentezi katalizörlerin ticari katalizörlerden çok daha fazla aldehit seçiciliği göstermesinin nedenlerini açıklamak amacıyla, BA oksidasyonunda kullanılan katalizörlerin fotoelektrokimyasal ve ATR-FTIR analizleri yapılmıştır (Augugliaro *et al.* 2008c). Kullanılan tüm katalizörler için bant aralığı, temel hal bandı ve iletkenlik bandı değerleri benzer değerlerdedir. Buna karşın in situ ATR-FTIR analizlerinden laboratuvar sentezi ve Degussa P25 TiO₂ yüzeylerinin oldukça farklı hidrofilik karaktere sahip oldukları ve BA yükseltgenmesinden oluşan türlere karşı farklı adsorpsiyon yatkınlığı gösterdikleri anlaşılmıştır. Bir başka deyişle, ürün olarak oluşan BAD, hidrofilik yüzeye sahip laboratuvar sentezi TiO₂'nin yüzeyinden kolayca desorbe olarak tekrar yükseltgenmemesi, bu katalizörler varlığında aldehit seçiciliğinin yüksek olmasının nedenidir. Seçicilik artışı ise, eklenen alifatik alkolün katalizör yüzeyinin mineralizasyonda etkin olan kısmını kapatarak, seçici yükseltgenmeyi sağladığından dolayı in situ ATR-FTIR analizleri ve kinetik modellemelerle gösterilmiştir.

“Sciavello-Grillone” çalışma grubu öncülüğünde yapılmış olan aromatik alkollelerin karbonil bileşiklerine laboratuvar sentezi TiO₂ katalizörleri ile su ortamındaki gerek kesikli gerekse sürekli reaktördeki sentezleri fotokatalizde yeni bir alan yaratmıştır. Ancak yakın bir zamana kadar yapılan çalışmalar, TiO₂'nin sadece UV ışığını absorplayabilmesinden dolayı, UV ışığı altında gerçekleştirilmiştir. Güneş ışığının ise sadece %3-5 kadarı UV ışığıdır. N, S, C, P ve F gibi ametallerin TiO₂'lere katkılanması, TiO₂ katalizörlerinin görünür bölgede ışık absorplayabilmesini sağlayan yaygın bir yöntemdir (Qiu and Burda 2007). Azot, kükürt ve karbonun TiO₂'e katkılanması ile elde edilen katalizördeki görünür bölgeye kayma Şekil 1.1'de gösterilmiştir. Bu anyonlardan en aktifi ve en çok çalışılanı oksijene benzer boyutu nedeniyle azottur (Park *et al.* 2002). Azot katkılı TiO₂ (N-TiO₂)

katalizörleri üç farklı yöntemle sentezlenmektedir; 1) Püskürtme ve implantasyon yöntemleri, 2) Yüksek sıcaklıkta sinterleme ve 3) Sol-jel yöntemi. Bu yöntemlerden sol-jel yöntemi katılanan azot miktarı ve katalizör parçacık boyutu kontrolünün kolaylığı nedeniyle en başarılı yöntemdir (Qiu and Burda 2007).



Şekil 1.1. a) Katılanmamış, b) karbon katılanmış, c) kükürt katılanmış, d) azot katılanmış TiO₂'nin UV-Görünür bölge absorptans spektrumu (Chen and Burda 2008).

Şu ana kadar sentezlenen N-TiO₂'ler büyük bir çoğunlukla görünür bölge ışığı altında zararlı bileşiklerin zararsız bileşiklere bozundurulması (Mrowetz *et al.* 2004, Chen *et al.* 2008, Olmez 2008, Bellardita *et al.* 2009, Bianchi *et al.* 2009; Yalcin *et al.* 2010) amacıyla ve az da olsa organik çözücü içinde aromatik alkol yükseltgenmesinde kullanılmıştır (Higashimoto *et al.* 2009, Kubacka *et al.* 2010). Ancak hem su içinde hem de güneş ışığı altında aromatik alkollerin aldehitlerine fotokatalitik yükseltgenmeleri yeni yeni gerçekleştirilmeye başlanmıştır (Sivaranjani *et al.* 2011, Yurdakal *et al.* 2012). Bu tez çalışmamızın ilk kısmında fotokatalitik olarak MBA, yeni sentezlenen N-TiO₂ katalizörleri ile PAA'ya suda ve görünür, UV-görünür, UV ve güneş ışığı altında yükseltgenmişlerdir. PAA gıda sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca PAA birçok endüstriyel işlemin ara ürünüdür. Örnek olarak PAA'nın hidrojen sülfür türevi

galvanik hücrelerde beyazlatıcı olarak kullanılır. Bunun yanında PAA özellikle antihistaminik gibi ilaçların, tarım ilaçlarının ve plastik türevlerinin sentezinde kullanılmaktadır (Palmisano *et al.* 2007b). PAA, birçok önemli yağda ve bitkilerde de yer alır. Bitkiler veya meyvelerdeki PAA, hafif sarımsı veya renksiz olup, hava ile etkileştiğinde yavaşça p-metoksibenzoik aside yükseltgenirler.

PAA, endüstride genellikle p-kresil metil eterin MnO₂ ve sülfürik asitte oksidasyonu yoluyla sentezlenmektedir. Son zamanlarda Reddy ve arkadaşları 4-metilanisolden, V₂O₅/AlO₃ ve TiO₂ katalizörleri kullanılarak %26 seçicilikle PAA'yı ve anisik asidi sentezleyebilmişlerdir (Reddy *et al.* 2006).

Literatürde 5-(hidroksimetil) furaldehit'den (HMF) 2,5-furandikarbaldehite (FDC) katalitik sentezi çalışılmış, ancak bu sentezler daha çok organik çözücüler içinde ve hidrojen peroksitin veya havanın yükseltgen olarak kullanıldığı yüksek sıcaklık ve basınçlarda gerçekleştirilmiştir (van Deurzen *et al.* 1997, Moreau *et al.* 1997). Bunun yanında daha ılımlı koşullarda gerçekleştirilen katalitik işlemler de mevcuttur (Amasekara *et al.* 2008, Ma *et al.* 2011 Carlini *et al.* 2005). Bu katalitik reaksiyonlarda %60-99 arasında yüksek seçicilikte HMF'den FDC sentezi yapılabilmesine karşın, bu yöntemlerin gerçekleştiği koşullara "çevre dostu" denilemez. Bu problemin üstesinden gelmek amacıyla, tez çalışmasının ikinci kısmında fotokatalitik olarak HMF'den FDC sentezi rutil, anataz ve brukit TiO₂'ler ile UV ışığı altında ve suda ilk kez gerçekleştirilmiştir (Yurdakal ve Ark. 2013). Şekerlerin HMF'ye kolayca bozunması nedeniyle, HMF tüm tatlılarda yaygın olarak bulunan bir türdür. Ayrıca fruktoz (Ilgen *et al.* 2009), glikoz (Huang *et al.* 2010), polisakkarit ve biyokütle hammaddelerden (Cheda *et al.* 2007) HMF sentezi için epeyce katalitik işlem geliştirilmiştir. Böylece kolayca üretilen bu yan üründen önemli bileşiklerin sentezi eşsizdir.

Çalışmanın üçüncü kısmında ise daha verimli fotokatalitik sentezler yapabilmek amacıyla, ortam asitliğinin (pH)'in çeşitli kristalik yapılarda ve fazlardaki TiO₂ varlığında ve su ortamında gerçekleştirilen sentez reaksiyonlarına hem seçicilik ve hem de aktivite

bağlamında etkisi incelenmiştir. pH'ın sudaki MBA'nın ve vanil alkolün (VA) aldehitlerine fotokatalitik sentezi HP ve ticari TiO₂ katalizörleri ile gerçekleştirilmiştir.

Tezi oluşturan tüm çalışmalarda kullanılan laboratuvar sentezi (HP) TiO₂ katalizörler sol-jel yöntemi ile hazırlanmıştır. Ticari TiO₂ katalizörleri de kıyaslama amaçlı kullanılmıştır. HP katalizörleri XRD, SEM, BET, UV-ref., TGA, FT-IR ve XPS yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Tüm katalizörler çevre dostu koşullarda; çözücü olarak suyun, yükseltgen olarak oksijenin ve enerji kaynağı olarak güneş veya UV ışığının kullanıldığı koşullarda bazı endüstriyel açıdan önemli bileşiklerin (PAA, FDC, VAN) sentezleri için kullanılmıştır. Bu sentez reaksiyonları için katalizörlerin sahip olması gereken özellikler belirlenmiştir. Ayrıca katalizör hazırlama koşullarının, ışık kaynağının, substrat çeşidinin ve ortam asitliğinin reaksiyon aktivitesine ve seçiciliğine etkisi, karakterizasyon ve deney sonuçları ile ilişkilendirilerek belirlenmiştir.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

Fotokataliz terimi fotokimyanın ve katalizin bir kombinasyonu olup bir kimyasal reaksiyonun ışık ve bir de katalizör ile gerçekleşmesidir (Serpone and Pelizzetti 1989).

Fotokataliz çalışmaları, bu bilim dalının doğmasına yol açan Fujishima ve Honda'nın TiO₂'in elektrot olarak kullanıldığı bir sistemde suyun fotolizi çalışması ile birlikte hız kazanmıştır (Fujishima and Honda 1972). Son birkaç on yılda geliştirilen ileri oksidasyon işlemleri içinde bir ışınlanmış yarı iletkenin varlığında işleyen fotokataliz, çevrenin korunması alanında kullanılan en etkili yöntemlerden biridir. Reaksiyon ortamı açısından fotokataliz, homojen ve heterojen sistemler olarak sınıflandırılır. Homojen sistemlerde fotokataliz reaksiyonu tek fazda gerçekleşirken, heterojen sistemlerde fotokatalizör yüzeyinde ve ara yüzeyde gerçekleşir (Mylonas and Papaconstantinou 1994).

Kimyasal reaksiyonları başlatmak için enerji olarak ışığın kullanımı heterojen fotokatalizin temelidir; bir yarı iletken uygun enerjide bir ışıkla muamele edildiğinde yarı iletken üzerinde oluşan elektron-boşluk çifti (e^- / h^+), bazı bileşikleri dönüştürecek kimyasal işlemlere uygulanabilir. Güçlü bir oksidant olan hidroksil radikalinin oluşumu ve hızlı atağı ile işlev gösteren fotokatalitik reaksiyonlarının mekanizması, bu işlemin seçici olmamasının nedenidir (Schiavello 1997).

Kimyasal metotlar ile karşılaştırıldığında heterojen fotokatalizin temel avantajı, çoğu durumda hatta ek bir reaktant eklemeyen bile, toksik maddelerin tamamen mineralizasyonuna imkân verebilmesidir. Diğer avantajları: (i) spesifik olmayışı, (ii) ortam sıcaklığında ve basıncında çalışılabilmesi, (iii) havadaki oksijen gazı gibi ucuz bir yükseltgenin kullanılabilmesidir (Schiavello 1997).

Fotoaktiviteyi etkileyen önemli termodinamik ve kinetik faktörlerin bilinmesi fotoişlemlerin fizibilitesinin yapılabilmesi ve neden bazı fotokatalizörlerin aktif iken diğerlerinin aktif olmadığını açıklayabilmek için kritik rol oynar (Schiavello 1997). Buna ilaveten bazı fotokatalizörler belirli bir sistemdeki özel bir reaksiyon için aktif olabilir ve farklı deney koşullarındaki diğer reaksiyonlar için aktif olmayabilir. Bu yüzden fotokatalitik işlemlerin meydana gelebilmesi için en iyi deney koşullarının

seçimi fotokatalitik işlemin termodinamik ve kinetik faktörlerinin dikkatli bir şekilde değerlendirilmesine bağlıdır.

2.1. Fotokatalizör

Fotokatalizör, ışık ile etkileştiğinde aktif hale geçerek, kuvvetli yükseltgen ve/veya indirgen aktif yüzeyler oluşturan bir yarı iletken olarak tanımlanır. Fotokatalizör, ısı ile işlev gösteren katalizör gibi, tepkimenin aktivasyon enerjisi düşük başka bir mekanizma üzerinden ilerlemesini sağlayarak tepkimeyi hızlandıran ve tepkime sonunda kimyasal yapısı değişmeden ortamda kalan maddelerdir. Fotokatalizörler denge tepkimelerinin her iki yöndeki hızını da artırırlar. Bu nedenle denge konumunu veya sabitinin sayısal değerini değiştirmez, ancak dengeye gelme zamanını kısaltırlar (Saçak 1990). İdeal bir fotokatalizörün şu özellikleri taşıması beklenir:

- Fotokorozyona karşı dayanıklı olmalı,
- Görünür ışık veya yakın ultraviyole ışınları ile aktif hale geçebilmeli
- Ucuz olmalı ve kolay sentezlenebilmeli
- Toksik olmamalı,
- Yüksek fotoaktiviteye sahip olmalı,
- Oldukça geniş yüzey alanına sahip olmalıdır.

Heterojen fotokatalizör olarak yarı iletken metal oksitler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Yarı iletken maddelerin karakterizasyonu, “bant teorisi” ile açıklanan elektronik yapıları ile elde edilirler. Bant teorisi, bütün maddeleri “bant” adı verilen elektronik enerji seviyelerinin bir fonksiyonu olarak tanımlar (Lubkin 1996).

2.2. İletkenler, Yalıtkanlar ve Yarı iletkenler

Valans bağ teorisi moleküllerin geometri ve yapılarını açıklamada kullanışlı olmasına karşın, moleküllerin bant enerjilerini ve manyetik özelliklerini açıklamada yetersizdir. Buna karşın moleküler orbital (MO) teorisi bu problemleri açıklar. Bu teori bir moleküldeki elektronların moleküler orbitaller olarak adlandırılan dalga fonksiyonları şeklinde ifade edilebileceğini varsayar. Moleküler orbitaller, enerji ve formlarını ifade eden kuantum sayıları ile karakterize edilir. İki atomik orbitalin birleşmesi $\Psi+$ ve $\Psi-$ olarak ifade edilen iki moleküler orbital verir. Bir elektron $\Psi+$ moleküler orbitalde bulunursa, iki çekirdek arasında kararlı bir bağ oluşur. Buna bağ orbitali denir. Tersine,

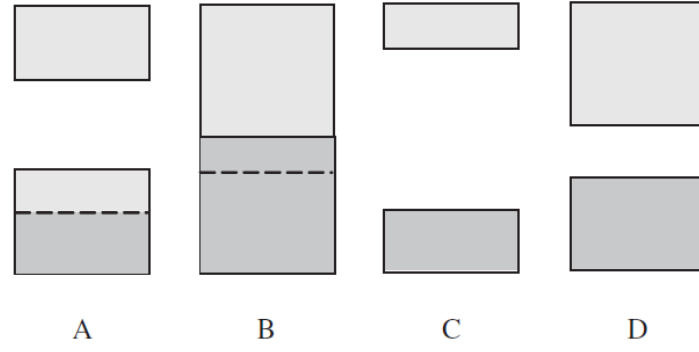
elektron Ψ - orbitalinde bulunuyorsa buna antibağ orbitali denir ve bir elektronun burada bulunması molekülün enerji seviyelerine ayrılmasını (dissociation) artırır. n tane eşit atom içeren bir katının moleküler orbitalleri, atomik orbitallerin bir doğrusal kombinasyonu olarak belirlenir. Oluşan moleküler orbital sayısı, onun atomlarının sayısı kadardır. Atom sayısının artması, enerji seviyeleri farkını azaltır ve n'nin yüksek değerleri için enerjinin bir sürekli bantı oluşur (Augugliaro *et al.* 2010).

Çeşitli bantların aralığı ve onların ayrılması komşu atomlar arasındaki çekirdek içi denge uzaklığına bağlıdır. Eğer ayrılmış atomların enerji seviyeleri çok farklı değilse, bantların ilerleyen genişlemesi çekirdek içi uzaklığın azalmasıyla bantların üst üste çakışmasına öncülük eder. Elektronlarla dolu en dıştaki enerjik bant, temel hal bantı olarak tanımlanır (Augugliaro *et al.* 2010).

Elektronlar için enerji bant modeli tüm kristal katılara uygulanabilir ve bir maddenin iletken veya yalıtkan olup olmadığını anlaşılmasını sağlar. Özellikle bir katının özellikleri enerji bant seviyeleri arasındaki farka ve her bir banttaki elektronların dağılımına bağlıdır (Augugliaro *et al.* 2010).

Eğer temel hal bantı kısmen veya tamamen doluyorsa ve iletkenlik bantı ile kesişiyorsa iletkenliğe sebep olur. Metallerdeki gibi temel hal bantındaki elektronlar en dıştaki bant seviyesinin en düşük seviyelerini doldururlar. Tersine, iyonik veya kovalent katıların temel hal bantı tamamen doludur, ancak takip eden boş bantı oldukça yüksek enerji aralığıyla ayrılmıştır. Bu durumda yüksek enerji alanlarında bile hiçbir elektron iletkenlik bantı seviyesine yükselmez. Bu durumdaki maddeler yalıtkan olarak adlandırılır. Yasak enerji aralığı çok yüksek değilse, bazı elektronlar ısı yoluyla boş bantlara yerleşebilir. Bu durumdaki maddelere de yarı iletken denir. Elektronların geçtiği boş bant, iletkenlik bantı olarak adlandırılır (Augugliaro *et al.* 2010).

İletkenlik bantının en düşük enerji seviyesi ile temel hal bantının en yüksek enerji aralığı arasındaki fark bant genişliği (E_g) olarak isimlendirilir. Bir malzemenin bant genişliği 3 eV'a eşit veya düşükse "yarı iletken" 3 ile 4 eV arasındakiler ise "geniş bant yarı iletkeni" denir. Şekil 2.1 de çeşitli malzemelerin enerji bantlarının yerleri gösterilmiştir.

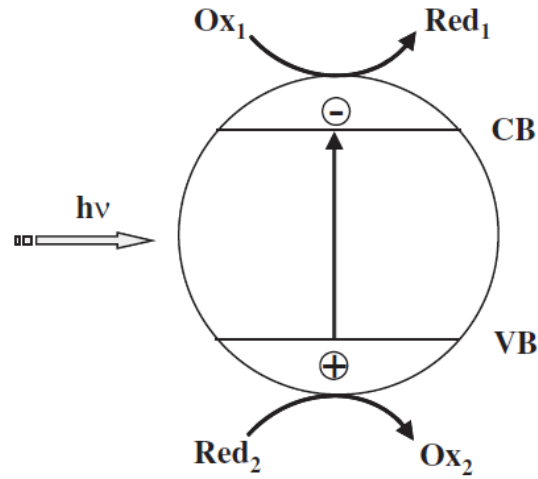


Şekil 2.1. İletkenler (A ve B), yalıtkanlar (C) ve yarı iletkenler (D) için enerji bantları

2.3. Fotokatalitik İşlemler

Bir yarı iletkenin fotokatalitik özellikleri, temel ve iletkenlik bantlarının enerji seviyelerinin yerine elektron-boşluk çiftlerinin hareket ve ömürlerine, katalizörün ışık absorpsiyon katsayısına ve ara yüzeyin (temas yüzeyi) doğasına bağlıdır. Buna ilaveten fotoaktivite yarı iletken hazırlama yöntemine de bağlıdır. Hazırlama yöntemine göre farklı kristal yapılı, yüzey alanlı ve parçacık boyutu dağılımlı, yani farklı fizikokimyasal özelliklere sahip yarı iletkenler elde edilir (Augugliaro *et al.* 2010).

Fotokatalitik sistemdeki bir yarı iletkenin her bir parçacığının özelliği, yarı iletken elektrottan oluşan fotoelektrokimyasal hücredekiyle benzerdir. Bir fotoelektrokimyasal hücrede, indirgenme veya yükseltgenme reaksiyonu yarı iletken elektrotta meydana gelirken, bir çözeltideki her bir yarı iletken parçacığında ise temel hal bandındaki boşluk (h^+) transferi ile iletkenlik bandındaki elektron (e^-) aktarımı eş zamanlı olarak parçacık üzerinde gerçekleşir.

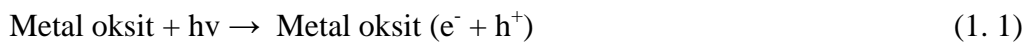


Şekil 2.2. Bir redox sistemiyle etkileşimde ve ışıkla muamele edilmekte olan yarı iletken parçacık üzerinde meydana gelen fotokatalitik işlemin şeması. Ox_1 ile simgelenen oksitleme ajanı oksijen iken, indirgenme ajanı bir organik bileşiktir.

Yarı iletken süspansiyonu kullanmanın bir avantajı her bir parçacığın küçük bir foto-hücre gibi davranmasıdır. Örnek olarak 100 nm çaplı parçacıklardan oluşan 100 mg yarı iletken birbirinden bağımsız 10^{11} parçacık içerir. Ayrıca yarı iletkenler oldukça yüksek yüzey alanına sahip olmaları ($1-200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) reaksiyonun daha aktif, yani daha hızlı olmasına imkân verir (Augugliaro *et al.* 2010).

Bir yarı iletken tarafından uygun bir dalga boyundaki ışının absorpsiyonu, ışının kimyasal enerjiye dönüşümüne imkân verir. Bu olgu heterojen fotokatalizin temel prensibidir. Yani n tipi bir yarı iletken uygun enerjili bir ışık tarafından aydınlatıldığında, elektronlar temel hal bandından iletkenlik bandına geçer ve temel hal bandında artı yüklü boşluklar oluşur (Schiavello 1997). Bu yük ayrımı bir fotokatalitik reaksiyonun ilk önemli basamağıdır.

Fiziksel bir bakış açısıyla ışık absorpsiyonu elektron-boşluk çiftinin oluşumunu başlatır (Augugliaro *et al.* 2006).



Bu oluşan elektron-boşluk çiftinin tekrar birleşmesine “tekrar birleşme” (recombination) denir. Fotokatalitik etkinlikte, uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresi, sadece indirgenme reaksiyonunu değil, değerlik bandındaki boşluğun yükseltgenme

reaksiyonunu da etkiler. Ayrıca elektronun değerlik bandına geri dönme hızının, elektron-boşluk çiftinin oluşma hızına oranı fotokatalitik reaksiyonun maksimum etkinliği hakkında bilgi verir.

Hem indirgenme hem de yükseltgenme işlemleri foto-uyarılmış parçacık yüzeyinde veya yüzeyine yakın bir bölgede olabilir. Havalandırılmış sistemlerde, oksijen iletkenlik bandındaki elektronla birleşerek süperoksit iyonları oluşturabilir ($O_2^{\bullet-}$) ve bu ortamdaki H^+ ile birleşerek hidroperoksit radikali oluşturabilir (HO_2^{\bullet}):



Böylece, elektron-boşluk çiftinin yeniden birleşmesi etkin bir şekilde önlenemez ve boşlukların yarı ömrü uzatılmış olur. HO_2^{\bullet} , H_2O_2 'nin oluşumunu sağlayabilir:

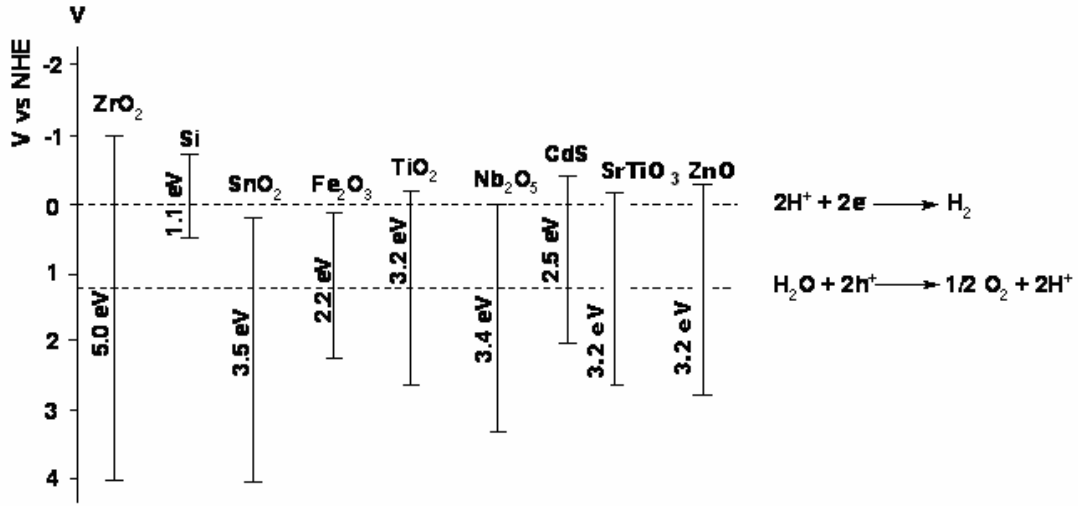


Işık tarafından oluşturulan boşluklar hidroksil radikallerini oluşturmak için adsorbe edilen su molekülleri veya hidroksit anyonları ile tepkimeye girebilirler:



veya boşluklar adsorbe edilen bir organik donör bileşik tarafından ayrıca doldurulabilir.

Yarı iletken fotokatalizörler olarak oldukça fazla sayıda metal oksitler ve sülfidler kullanılmaktadır (TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 , Nb_2O_5 , CdS , SnO_2). Bant aralığı (band-gap) enerjisi fotokatalizörün etkinliğinde önemli bir rol oynamaktadır. Yarı iletkenin bant aralık enerjisi, elektriksel iletkenliği sağlayan yani elektron-boşluk çiftini oluşturan minimum ışık enerjisidir. Bu enerji yarı iletkenlere özgü sabit bir değerdir ve her yarı iletken için farklı bir değer alır. Fotokatalizör yüzeyinden adsorplanan maddeye elektron transferi, yarı iletkenin bant aralığı enerjisine ve adsorplanan maddenin redoks potansiyeline bağlıdır. Şekil 2.3 de bu yarı iletkenlerden bazılarının bant aralığı enerjileri görülmektedir.



Şekil 2.3. Bazı yarı iletkenlerin bant aralığı enerjisi diyagramı

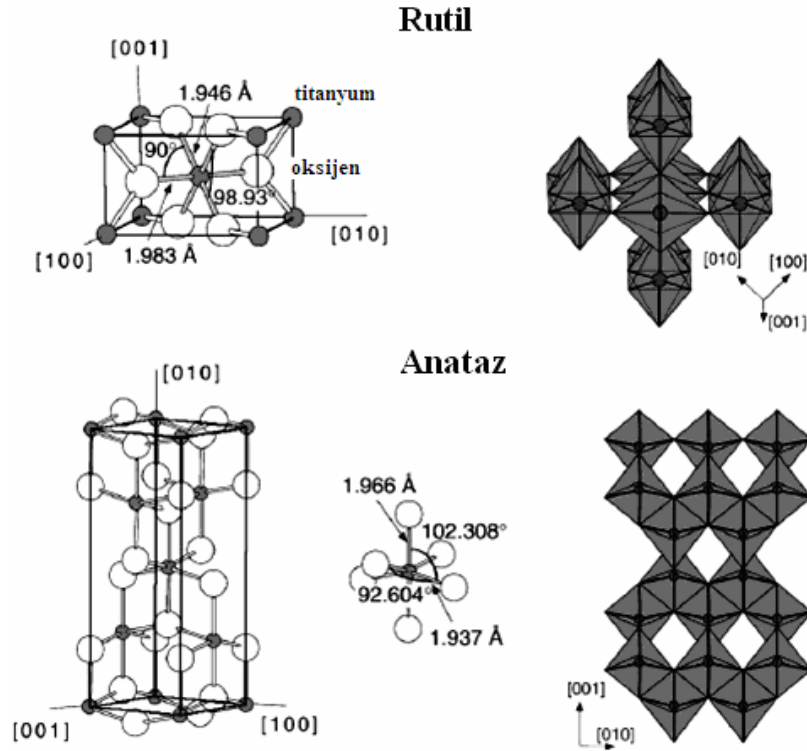
Şekil 2.3 de görülen bant enerji düzeyleri, suyun elektrolizinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının potansiyel değerleri ile karşılaştırılarak verilmiştir.

2.4. Fotokatalizör Olarak TiO₂

Çeşitli fotokatalizörler yükseltgenme reaksiyonları için denenmişlerdir ancak düşük maliyeti, yüksek fotokararlığı ve buna ilave olarak UV ve güneş ışığı altında aktivite gösterme yeteneğinden dolayı TiO₂ en güvenilir fotokatalizör olarak kabul edilmektedir (Fujishima *et al.* 1999).

TiO₂ kristalleri doğada amorf, brukit, anataz ve rutil fazlarında olmak üzere dört formda bulunmaktadır. TiO₂'in brukit fazı doğada çok az bulunmakta ve saf olarak sentezi de zor olduğundan, fotokatalizör olarak az çalışılmaktadır. Amorf TiO₂ hemen hemen hiç XRD piki vermemekte (Ye *et al.* 2007) ve fotokatalizör olarak da etkinliği ihmal edilebilecek kadar düşüktür. Heterojen fotokataliz alanında en çok TiO₂'in anataz ve rutil fazları veya bu iki fazın karışımları kullanılmaktadır. Ancak bu iki fazdan anataz TiO₂ diğer fazlara nazaran daha fazla fotokatalitik etki gösterir (Rao *et al.* 1980, Augustynski 1993).

Rutil ve anataz fazlarının yapısı oktahedral yapıdadır. Şekil 2.4 anataz ve rutil kristallerinin birim hücrelerini ve atomlar arasındaki bağ uzunlukları ile bağ açılarını göstermektedir (Rao *et al.* 1980).



Şekil 2.4 Anataz ve Rutil kristallerinin birim hücreleri ile atomlar arasındaki bağ uzunlukları ve bağ açıları

Şekil 2.4’de kristaldeki her bir Ti^{4+} iyonunun altı O_2^- iyonu tarafından çevrelendiği görülmektedir. Rutil kristallerindeki oktahedral yapısı düzenli değildir ve hafif ortorombik bükülme göstermektedir. Anatazdaki oktahedral yapı ortorombik şekilden daha az olan bir simetride önemli oranda bozulmuştur. Anataz formundaki Ti-Ti arasındaki bağ uzunluğu ($3,79 \text{ \AA}$ ve $3,04 \text{ \AA}$) rutil formundakinden ($3,57 \text{ \AA}$ ve $2,96 \text{ \AA}$) daha büyükken, Ti-O arasındaki bağ uzunluğu ise ($1,934 \text{ \AA}$ ve $1,980 \text{ \AA}$) rutil ile kıyaslandığında ($1,949 \text{ \AA}$ ve $1,980 \text{ \AA}$) daha kısadır (Dielbold 2003). Kafes yapısındaki bu fark TiO_2 ’nin iki formu arasında farklı elektronik bant yapısına ve kütle yoğunluklarına sebep olmaktadır.

TiO_2 ’nin anataz ve rutil fazları benzer bant aralığı değerlerine sahiptirler (sırasıyla 3,2 ve 3,0 eV) ve sonuç olarak bu iki fazın fotoaktiviteleri sadece onların bu küçük bant aralığı enerji farkı göz önüne alınarak açıklanamayabilir (Schiavello 1997). Diğer taraftan ışık ile oluşturulan elektronlar ve boşlukların yeniden birleşme hızı bu iki faz

için büyük ölçüde farklıdır ve özellikle rutil fazı için bu hız daha yüksektir. Yeniden birleşme hızı fotokatalitik reaksiyonlar için negatif rol oynar.

Katalizör yüzeyindeki hidroksil grup yoğunluğu, en önemli fizikokimyasal parametrelerden biridir. Özellikle fotokatalitik reaksiyonlar için katalizör yüzeyindeki hidroksil grupları, yükseltgen türleri için çok önemlidir (Pelizzetti and Serpone 1986, Ollis and Al Ekabi 1993, Schiavello 1997). Bir başka deyişle katalizör yüzeyindeki hidroksil grupları katalizör yüzeyine oksijen adsorbsiyonundan sorumludur; ışık etkisiyle katalizör yüzeyinde üretilen elektronlarla yüzeye adsorbe olan oksijenin indirgenmesi sağlanır ve böylece fotokatalitik süreç başlar (Prime *et al.* 1971, Munuera *et al.* 1979). Bu yüzden yüzeyinde hidroksil grup olmayacak şekilde çok yüksek sıcaklıklarda hazırlanmış TiO₂ katalizörleri aktivitelerini kaybeder.

Termodinamik açıdan en kararlı faz olan rutil TiO₂ genellikle sınırlı fotoaktivite gösterir. Rutil fazının anataz faza göre düşük performansı rutil fazlı katalizörün yüzeyinin düşük hidroksil grubu yoğunluğu ve bu fazda üretilen e⁻/h⁺ çiftlerinin “tekrar birleşme” hızının yüksek olması nedeniyledir (Kawaguchi 1984, Augugliaro *et al.* 1988, Yang *et al.* 2003). Ancak çok yüksek sıcaklıklarda üretilen rutil düşük fotoaktivite gösterirken, düşük sıcaklıkta sentezlenen rutil fazlı katalizörler belli bir fotokatalitik aktivite sergiler (Yin *et al.* 2002, Li *et al.* 2006, Nag *et al.* 2007, Yurdakal *et al.* 2008, Yurdakal *et al.* 2009).

Süspansiyonun optik özelliklerinin belirlenmesinde katalizör tanecik boyutu ve fotoreaktör içindeki radyasyon alanı ayrıca büyük bir rol oynar (Romero *et al.* 1997). TiO₂ fotokatalizörü suda birincil parçacıklar değil ikincil parçacıklar olarak adlandırılan aglomerler halinde dağılırlar (Alfano *et al.* 1994). Katalizörün aglomerizasyon derişimi, parçacık yüzeyindeki yük yoğunluğu ve parçacıklar arasındaki van der Waals kuvvetlerine bağlıdır (Pirkanniemi *et al.* 2002). Gerçekte sıvı fazdaki küçük katalizör parçacıkları katalizörün fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olan süspansiyonun saçılma ve absorpsiyon olgularına neden olur. (Yang *et al.* 2005) Fotokatalitik reaksiyonun kinetiği, hem reaktantların ve hem de ürünlerin derişimlerinin yanında sistem içindeki radyasyon dağılımına da bağlıdır (Brandi *et al.* 2000). Böylece süspansiyonun optik özellikleri fotokatalitik işlemin performansını etkilediği sonucuna varabiliriz (Yurdakal *et al.* 2007).

2.5. TiO₂'nin Yaygın Kullanım Alanları

2.5.1 Çevrenin Korunması Çalışmaları

Kimyasal kirleticiler canlılar ve çevre için zararlı bileşiklerdir. Bu kirleticiler suda çözülmüş formdayken, havada parçacık, sıvı damlacık veya gaz formlarında olabilirler.

TiO₂ destekli malzemelerin en önemli özelliği, TiO₂ sayesinde havadaki ve sudaki kirleticileri bozundurarak zararsız türlere dönüştürme yeteneğidir. Bu durum, yarı-iletken TiO₂'nin uygun enerjideki ışık ile yüzeyinde redox reaksiyonlarını başlatabilecek bir fotokatalizör olmasının sonucudur. Bu özelliğinin uygulamaları kapalı ve açık alanlarda oldukça geniştir.

TiO₂'nin en çok kullanım alanı, havanın, suyun ve atıkların temizlenmesi çalışmalarında kendini göstermiştir. TiO₂ ile yapılan heterojen fotokataliz çalışmaları sulu ortamda çeşitli boyalar (Wu *et al.* 1998, Nieto-Suarez *et al.* 2009), ilaçlar (Addamo *et al.* 2005, Molinari *et al.* 2006, Yurdakal *et al.* 2007), pestisitler (Docters *et al.* 2004), toluen (Hatipoğlu *et al.* 2010), 4-nitrofenol (San *et al.* 2002; Yurdakal *et al.* 2008a), dinitroftalenler (Bekbolet *et al.* 2009) ve humik asitler (Uyguner ve Bekbolet 2004a; Uyguner ve Bekbolet 2004b; Uyguner ve Bekbolet 2005) gibi zararlı bileşiklerin bozundurulmasında da oldukça yaygın ve etkin bir şekilde kullanılmıştır. Ayrıca bakteri ve virüslerin etkisizleştirilmesi gibi hijyenik çalışmalar da mevcuttur (Bekbolet ve Araz 1996, Fujishima *et al.* 2000). TiO₂ kaplı malzemelerin kendi kendini temizleme özelliğinden dolayı, zararlı gazların bozundurulmasında da kullanım alanı bulunmaktadır (Mills *et al.* 2005, Palmisano *et al.* 2008).

TiO₂ fotokatalizörlerinin UV ışığı altında, organik molekülleri parçalayabilme özelliğinin yanısıra bir başka özelliği de anti-bakteriyel etkisidir (Matsunaga *et al.* 1985). Örnek olarak TiO₂-Pt katalizörleri, UV ışığı ile aktive ederek, su içerisindeki mikrobiyal hücreleri 1 ile 2 saat arasında değişen sürelerde öldürerek bu konudaki ilk çalışmayı gerçekleştirmişlerdir (Sunada *et al.* 1998). Bu çalışmada *E. coli* hücrelerinin öldükleri zaman geride bir tür toksin olan endotoksin bıraktıklarını ve insan sağlığını tehdit eden bu endotoksinin TiO₂ fotokatalizörü tarafından parçalanabileceğini göstermişlerdir.

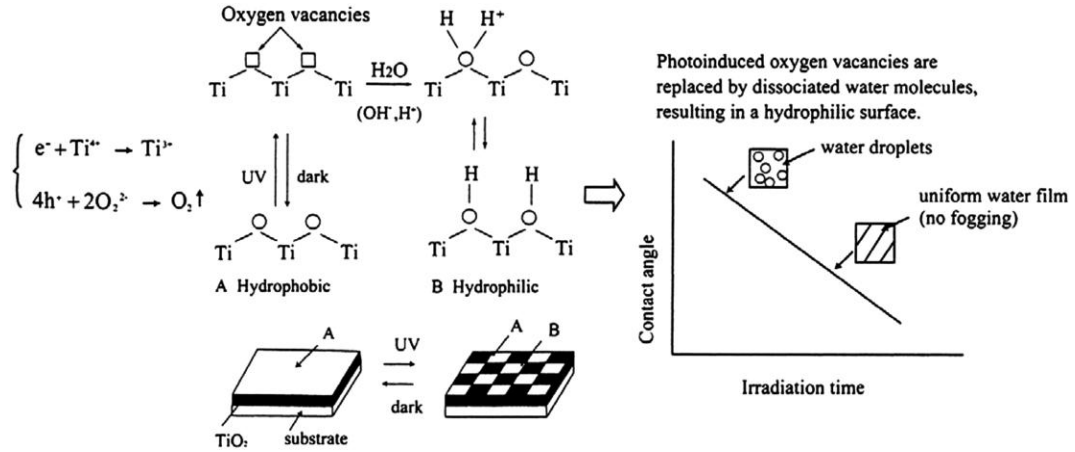
TiO₂ yüzeyinde oluşan reaktif oksijen türlerinin, hücre membranının yapısını bozan lipid peroksidasyon reaksiyonunu gerçekleştirerek, *E. Coli* K-12 hücrelerinin ölümüne sebep olduğunu kaydetmişlerdir (Huang *et al.* 2000). Bu çalışmada fotokatalitik reaksiyonların hücre geçirgenliğini arttırdığını ve bunun sonucunda hücre içindeki bileşenlerin dışı akarak hücre ölümüne sebep olduğunu kaydetmişlerdir.

2.5.2. Süperhidrofilik Etki

TiO₂'nin bir diğer kullanım alanı ise, ışıklandırılmış TiO₂ kaplı yüzeylerin süper hidrofilik özellik göstermesi nedeniyle, yağmur veya buharda bile camların saydamlığını kaybetmemesi (buğu önleyici) için kullanılmasıdır (Fujishima *et al.* 1999). Süperhidrofilik etki 1995 yılında, Toto Inc. laboratuvarlarında yürütülen deneyler sırasında şans eseri bulunmuştur.

Su damlaları TiO₂'nin fonksiyonel gruplarının yüzeyinde yer aldığında, yüzey ile damla arasında birkaç on derecelik temas açısı oluşur. Yüzeye UV ışığı verildiğinde, temas açısı düşer ve su yığılmak yerine tüm yüzeye ince bir tabaka olarak yayılır. Belirli bir süre sonra suyun temas açısı yaklaşık 0° olur. Yani yüzey süperhidrofilik bir hal almıştır. Işık kapatıldıktan belirli bir süre sonra tekrar eski temas açısı oluşması işlemin tersinir olduğunu gösterir.

Kimyasal mekanizma terimleriyle, UV ışığı varlığında elektronlar Ti(IV)'ü Ti(III)'e indirger ve boşluk (h⁺) da oksijeni yükseltir (Şekil 2.5). Bu işlemde titanyuma bağlı olan oksijen atomu çıkar ve oksijen boşlukları oluşur. Bu işlem fotokatalitik işlemle, yani bir hedef molekül varlığında oluşturulan elektronun redox reaksiyonu vermesiyle bir arada olabilir. Yani hem süper hidrofilik işlem hem de fotokataliz bir arada yürüyebilir. Filmin yapısına bağlı olarak iki işlemten biri baskın olabilir. Yüzeyler bileşen ve hazırlanış şekillerine bağlı olarak yüksek fotokatalitik özellikte ve az süperhidrofilik karakterde veya bunların tersi özellik gösterebilir.



Şekil 2.5. Işık uyarılmalı süperhidrofilikliğin mekanizması (Augugliaro *et al.* 2010).

2.5.3. Foto-koruma ve Korozyon Karşıtı Etkiler

Fotoyaşlanmayı önleyen etkili bir fotokorunma metodu olarak polietilen tereftalat gibi bir polimerin yüzeyinin TiO₂ ile kaplanması örnek olarak gösterilebilir. Polimer filmlerinin yüzeyinin AlO₃/TiO₂ çift tabakası ile ince film olarak kaplanması mümkündür. TiO₂ kaplanması polimeri bozabilir, ancak polimer ve TiO₂ tabakaları arasında inert Al₂O₃ tabakasının eklenmesi bu sorunu önler.

TiO₂ filmler, çelik gibi metallerin korozyonuna karşı önemli bir koruma sağlayabilir. Bu malzemeye iki basamaklı muamele uygulanabilir. Birincisi yüksek yüzey alanlı yüzey elde etmek ve kaplama büyümesini kontrol etmek için tiyosülfat ve propagyl alkol gibi katkıların bulunduğu bir asidik çözeltisi ile paslanmaz çeliğin kimyasal yükseltgenmesini sağlamaktır. İkincisi, titanyum (IV) bütoksitin hidrolizi ile çelik yüzeyinde TiO₂ tabakası oluşturmaktır. Son olarak 400 °C’de yapılan yakma işlemi ile TiO₂’nin amorf fazdan anataz faza geçer ve yüzeye de iyi yapışır.

2.5.4. Fotokatalitik Sentez Çalışmaları

Tez çalışma konusunu da oluşturan fotokatalitik sentez çalışmalarına tezin Giriş kısmında ayrıntılı olarak yer verilmiştir (bkz. Giriş bölümü).

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Fotokatalizörlerin Hazırlanması

3.1.1. Azot Katkılı TiO₂ (NHP5-Y-Z) Fotokatalizörlerinin Hazırlanması

1:10 (v/v) oranındaki TiCl₄:H₂O süspansiyonu, buz banyosunda ve manyetik karıştırıcı altındaki 200 mL saf su içeren behere 20 mL TiCl₄'nin (> 97%, Fluka) damla damla eklenmesi suretiyle hazırlanmıştır. Daha sonra bu süspansiyon 12 saat boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak berrak çözelti elde edilmiştir. Bu çözeltinin 125 mL'sine belirli miktarlarda azot kaynağı olarak üre eklenerek çözündürülmüştür. Buradaki azot miktarının hesaplanmasında azot kütlesinin teorik olarak oluşacak TiO₂ kütlesine oranı temel alınmıştır. Son çözelti geri soğutucuya bağlı 250 mL'lik bir balona aktarılmış ve manyetik olarak karıştırılması suretiyle 100°C'de 5 saat için kaynatılmıştır. Çözeltinin berraklığını kaybetme anı ısıtılma süresinin başlama zamanı olarak kaydedilmiştir. Elde edilen süspansiyon 65°C'de ve 130 rpm'de çalıştırılan bir dönerli buharlaştırıcıda kurutulmuş (Heidoph model) toz N-TiO₂ fotokatalizörleri elde edilmiştir. Ardından bu katalizörlerin bir kısmı 200, 300 ve 400 °C'de yakılmıştır. Fotokatalizörlerin isimlendirilmesi N-HP5-Y-Z şeklinde yapılmıştır. Burada N: azot, 5: 100°C'de ısıtılma zamanı (saat), Y: nominal azot yüzdesi ve Z: katalizöre uygulanan ısıl muamele sıcaklığıdır.

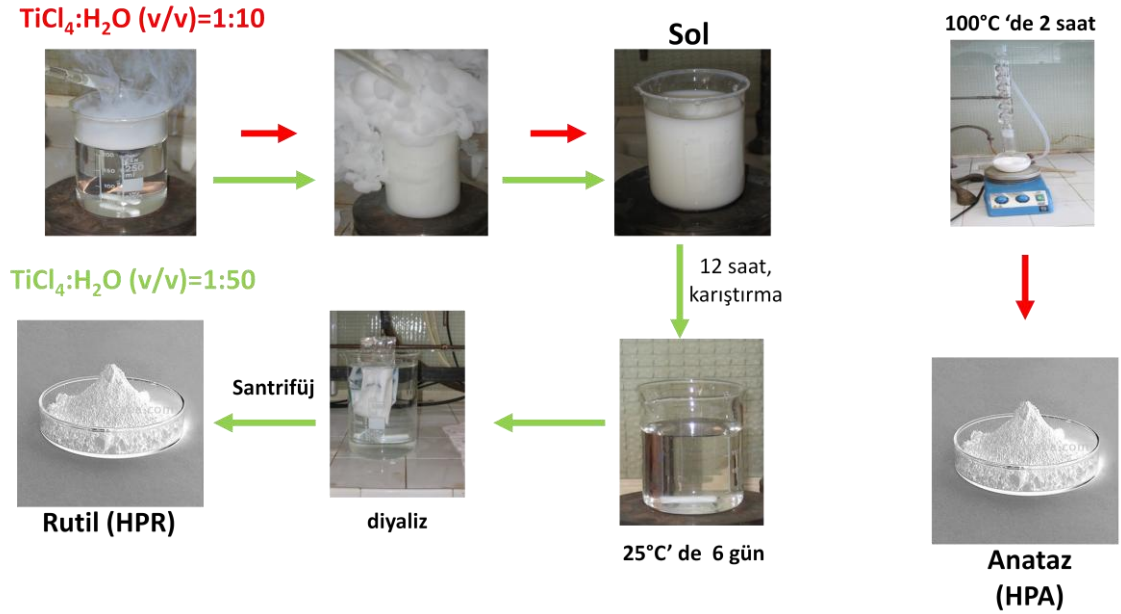
Bunların yanında bir de katkısız katalizörler, yukarıda belirtildiği gibi, ancak azot kaynağı eklenmeden, 5 saat geri soğutucu altında 100°C'de ısıtılarak hazırlanmış ve HP5-100 olarak isimlendirilmiştir. Ayrıca HP5-100, 400 °C'de 3 saat yakılarak HP5-400 olarak adlandırılmıştır.

Ürenin katalizör yüzeyinde adsorbe olarak kalıp kalmadığını araştırmak için, azot katkı katalizörler yıkanmış ve filtre edilmiştir. Yıkama suyu HPLC'de analiz edilmiş ve üreye rastlanmamıştır. Bu durum N-TiO₂ sentezi sırasında ürenin katkılama için gerekli olan amonyum klorüre dönüştüğünü gösterir.

3.1.2. Anataz Fazlı TiO₂ (HPA) Fotokatalizörünün Hazırlanması

Kısım 3.1.1'deki gibi hazırlanan berrak 1:10 (v/v) oranındaki TiCl₄:H₂O süspansiyonunun 125 mL'si geri soğutucuya bağlı 250 mL'lik bir balona aktarılmış ve

manyetik olarak karıştırılması suretiyle 100°C’de 2 saat ısıtılmışlardır. Elde edilen süspansiyon bir dönerli buharlaştırıcıda kurularak toz TiO₂ fotokatalizörü elde edilmiştir. Bu anataz fazdaki katalizör HPA olarak isimlendirilmiştir (Şema 3.1, kısa oklar), (Yurdakal *et al.* 2013).



Şema 3.1. Anataz (kısa oklar) ve rutil (uzun oklar) fazlı TiO₂ fotokatalizörlerinin hazırlanmasının şematik gösterimi.

3.1.3. Rutil Fazlı TiO₂ (HPR) Fotokatalizörünün Hazırlanması

Çıkış çözeltisi, 20 mL TiCl₄ (> 97%, Fluka)’nin 2 L’lik balon joje içindeki 1000 mL saf suya eklenmesi ile hazırlanmıştır. Ardından elde edilen süspansiyon 2 dakika boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmış ve oda sıcaklığında (25°C) 6 gün TiO₂ oluşumuna bırakılmıştır. Yaklaşık 12 saat sonra süspansiyon neredeyse berraklaşmış ve ardından 2-3 gün sonra TiO₂ nano parçacıklarının oluşması ve çökmesi başlamıştır. Altıncı günün sonunda çöken nano parçacıklar bir santrifüj yardımıyla ayrılmış ve daha sonra nötral pH değerine ulaşıncaya dek bir kaç kez polimerik bir membran ile diyaliz edilmiştir. Ardından tekrar santrifüjlenmiş ve oda sıcaklığında kurutulmuştur (Şema 3.1, uzun oklar) Bu fotokatalizör HPR olarak isimlendirilmiştir (Yurdakal *et al.* 2013).

3.1.4. Brukit Fazlı TiO₂ (HPB) Fotokatalizörünün Hazırlanması

15 mL TiCl₄ (> 97%, Fluka), basınca dayanıklı bir pyrex şişedeki 630 mL su ve 160 mL derişik HCl içeren ve manyetik olarak karıştırılan karışıma damla damla eklenmiş, ardından şişe kapatılarak 100 °C’de 48 saat süreyle etüvde tutulmuştur. Daha sonra oluşan rutil ve brukit fazlı katalizörler çökmüştür. Oldukça asidik karakterdeki sulu faz dökülmüş ve şişeye ilk seviyesine kadar saf su eklenerek çalkalanmış ve 1 gün bekletilmiştir. Bu işlemin sonunda brukit fazlı TiO₂ suda dağılmış vaziyette iken, rutil fazlı TiO₂’ler çökmüştür. Üstteki faz alınıp, dönerli buharlaştırıcıda suyundan kurtarılmıştır. Elde edilen toz brukit TiO₂, HPB olarak isimlendirilmiştir (Bellardita *et al.* 2011).

3.1.5. HP0,5 Fotokatalizörünün Hazırlanması

Kısım 3.1.1’deki gibi hazırlanan berrak 1:10 (v/v) oranındaki TiCl₄:H₂O süspansiyonunun 125 mL’si geri soğutucuya bağlı 250 mL’lik bir balona aktarılmış ve manyetik olarak karıştırılması suretiyle 100 °C de 0,5 saat kaynatılması ile hazırlanmış ve diğer katalizörlere uygulanan şekilde toz hale getirilmiştir (Palmisano *et al.* 2007b).

3.1.6. HP0’ın Hazırlanması

500 mL’lik Pyrex şişe içindeki 1:10 (v/v) oranındaki TiCl₄:H₂O süspansiyonu, buz banyosunda ve manyetik karıştırıcı altındaki beherde 200 mL saf su içine 20 mL TiCl₄’nin (> 97%, Fluka) damla damla eklenmesi ile hazırlanmıştır. Ardından bu karışım 2 dakika daha karıştırılmış ve ağzı kapatılarak oda sıcaklığında (yaklaşık 298 K) 10 gün bekletilmiştir. Çöken toz TiO₂ santrifüjlenmiş (20 dakika ve 5000 rpm) ve oda sıcaklığında kurutulmuş ve HP0 adını almıştır.

3.1.7. BDH-HP0,5 ve BDH-HP0,5-300 Fotokatalizörlerinin Hazırlanması

BDH-HP0,5 katalizörü kütlece 1:1 oranında olacak şekilde HP0,5’in ticari BDH (anataz) katalizörü gövdesi üzerinde hazırlanmıştır. Kısım 3.1.1’deki gibi hazırlanan berrak 1:10 (v/v) oranındaki TiCl₄:H₂O süspansiyonunun 220 mL’sine 14 g BDH eklenmiş ve 10 dakika süresince karıştırılmıştır. Ardından bu süspansiyon 0,5 saat 100 °C’de geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Sonra elde edilen toz örnek BDH-HP0,5-100

adını almıştır. Bu katalizörün bir kısmı 3 saat süre ile 300°C’de yakılmış ve BDH-HP0,5-300 olarak isimlendirilmiştir.

3.2. Fotokatalizörlerin Karakterizasyonlarında Kullanılan Teknikler


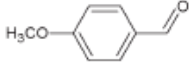
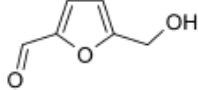
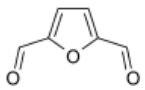
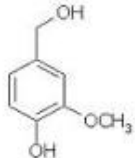
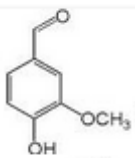
Hazırlanan fotokatalizörlerin X Işını Kırınımı (XRD) spektrumları Cu K α ışını ve 2 θ tarama hızının dakikada 1,28° olduğu bir Philips marka difraktometre kullanılarak elde edilmiştir. Katalizörlerin kristallenme oranları literatüre göre yapılmıştır (Jensen *et al.* 2004). TiO₂ örneklerinin XRD difraktogramları kütlece % 50 oranında CaF₂ ile birlikte alınmışlardır. Daha sonra rutil (110), anataz (110) ve CaF₂ (220) pik alanları belirlenmiştir. 110 pikinin 220 pikine oranı anataz için 0,9 ve rutil için 1,25 olması tamamen kristallenmiş (%100) olmasına işaret eder. Değerin bu değerden farklılığının % olarak hesaplanması ile kristallenme oranları bulunmuştur. Brukit fazı için bir referans değeri olmadığı için kristallenme oranı belirlenememiştir.

Taramalı elektron mikroskopuna (SEM) ait fotoğraflar 25 kV’da işlem gören bir Philips XL30 ESEM mikroskobu ile alınmıştır. Örnekler, öncelikle stabın üzerine püskürtülmüş ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Ardından bu örnekler ince bir altın film tabakası ile kaplanmıştır. Katalizörlerin BET spesifik yüzey alanları, tek noktalı BET metoduyla bir Micromeritics Flow Sorb 2300 operatörü ile belirlenmiştir. Ölçümden önce örnekler 2 saat 100 °C’de etüvde tutulmuş ve ardından 30 dakika 150 °C’de de-gaz edilmiştir. Hazırlanan örneklerin Ultra Viyole-Görünür Bölge (UV-GB) spektrumları Shimadzu UV-2101PC marka diffüze reflektans spektroskopisi ile alınmıştır. Bu analizlerde BaSO₄ referans olarak kullanılmıştır. Termal Gravimetrik Analizler (TGA) Shimadzu marka cihazla (TG60H model) gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık artış hızı dakikada 10°C’dir. Analizler platin kroze içinde ve her bir numuneden yaklaşık 12 mg kullanılarak yapılmıştır. Katalizörlerin kızıl ötesi spektrumları Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR cihazı ile ölçülmüştür. Katalizörler KBr ile homojenize edilerek ölçüm yapılmıştır. Katalizörlerin XPS analizleri, Al monokromotörlü PHI-5000 Versa Probe cihazı ile yapılmıştır. Tüm bağlanma enerjileri C 1s pikinin 285,0 eV değeri ile kalibre edilmiştir.

3.3. Fotokatalitik DeneYlerin Kurulumu ve Prosedür

Bu tezde çalışılan substratlar ve ürünlerinin kısaltmaları ve kimyasal yapıları Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Substrat ve ürünlerin kimyasal yapıları; MBA:4-metoksibenzil alkol, HMF: 5-hidroksimetil-2-furaldehit, VA: vanil alkol, PAA: p-anisaldehit, FDC: 2,5-furandikarbaldehit, VAN: vanilin

No	Substrat	Kimyasal yapı	Ürün	Kimyasal yapı
1	MBA		PAA	
2	HMF		FDC	
3	VA		VAN	

3.3.1. Azot Katkılı Bifazik Anataz-Rutil TiO₂ Fotokatalizörleri ile 4-Metoksibenzil alkol’ün Suda Fotokatalitik Yükseltgenmesi

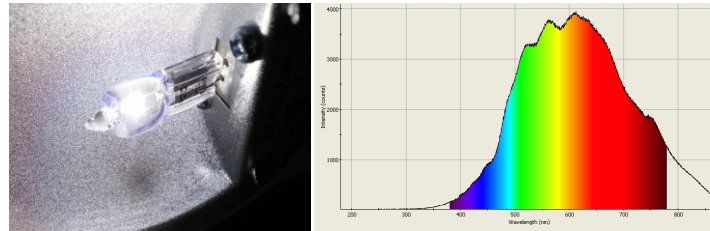
UV-GB ışığı altındaki deneyler, içine bir lamba daldırılmış ve 150 mL hacimde sulu süspansiyon içeren, silindirik bir Pyrex kesikli fotoreaktörde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1.a) (Yurdakal *et al.* 2012). Fotoreaktör, havadaki oksijenle temas halinde olabilmesi ve belirli zamanlarda örnek alınabilmesi için üst kısmında iki küçük boyuna sahiptir. Fotoreaktördeki süspansiyonun homojenliğini sağlayabilmek için reaksiyon süresince süspansiyon sürekli manyetik olarak karıştırılmıştır. 100W şiddetindeki reaktöre dik olarak daldırılmış bir halojen lamba (Osram, Germany) lambanın etrafındaki ceketten su geçirilmek suretiyle reaksiyon süresince soğutulmuştur. Halojen lamba varlığında reaktörden çıkan ortalama ışık şiddeti 315-400 nm arasında 1,3 mW/cm² ve 400-1050 nm arasında 197 mW/cm²’dir. Tüm lambalara ait ışık şiddeti değerleri Çizelge 3.2’de verilmiştir. Tüm ışık şiddeti değerleri bir radyometre (Delta Ohm, DO 9721) ile ölçülmüştür. Sadece GB’de deneyler yapabilmek için de aynı reaktördeki soğutma amaçlı kullanılan ceketten 1 M NaNO₂ çözeltisi geçirilerek, tüm UV ışınlarının çözeltiliye ulaşması engellenmiştir.

Tez çalışmasındaki tüm fotokatalitik deneylerde reaksiyon süresince süspansiyon manyetik olarak karıştırılarak homojenize olması sağlanmıştır. Tüm deneylerde süspansiyonun başlangıç hacmi 150 mL'dir. Ayrıca deneyden önce ve deney sırasında süspansiyon atmosferle temas halinde olup, gerekli oksijen atmosferden sağlanmıştır. Tüm fotokatalitik deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir (yaklaşık 27 °C).

Tüm fotokatalitik deneylerde süspansiyon hazırlandıktan sonra, katalizörün iyice dağılması için ses banyosunda 10 dakika tutulmuştur. Lambanın açılmasından önce süspansiyon 30 dakika boyunca oda sıcaklığında karıştırılarak termodinamik dengeye gelmesi sağlanmıştır. Ayrıca fotokatalitik reaksiyon sırasında belirli zamanlarda süspansiyondan alınan örnekler 0,45 µm gözenek çaplı hidrofilik membran (HA, Millipore) kullanılarak katalizöründen ayrılmış ve analiz edilmiştir.



(a)



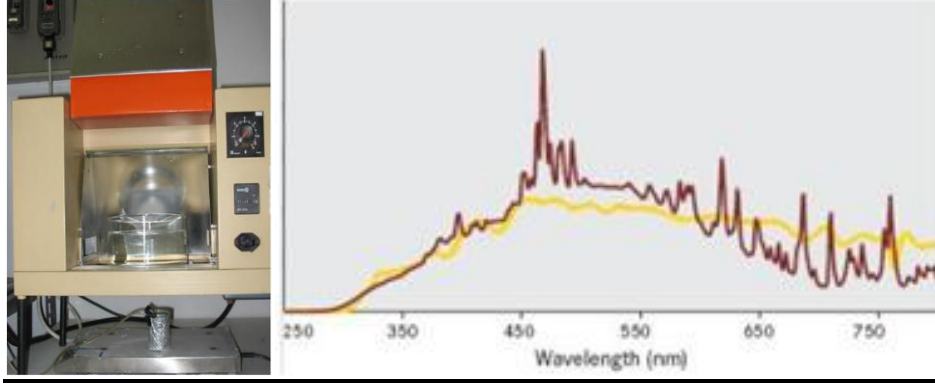
(b)

(c)

Şekil 3.1. UV-GB deney sistemi (a): Solda fotoreaktör, ortada peristaltik pompa ve sağda da ceketten geçirilmek üzere kullanılan NaNO₂ çözeltisi görülmektedir. Bu deney sisteminde kullanılan Tungsten halojen lamba (100W) (b) ve onun spektrumu (c).

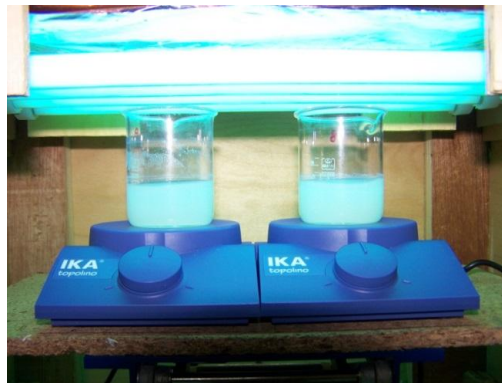
Simüle güneş ışığı altındaki deneyler bir 1500W'lık güneş ışığı simülatörü (Solarbox) ile yapılmıştır (Şekil 3.2). Süspansiyonun üst kısmı ile ışık kaynağı arasındaki mesafe 27,5 cm'dir. Süspansiyona ulaşan ışığın ortalama şiddeti 0,81 mW/cm² (315-400 nm arasında) ve 95 mW/cm² (400-1050 nm arasında) dir (Çizelge 3.2). 150 mL süspansiyon

içeren 250 mL'lik bir beher güneş ışığı simülatöründe fotoreaktör olarak kullanılmıştır. Işık kaynağı ile reaktör arasında su sirkülasyonu ile reaktöre ulaşan IR ışınlarının kesilmesi ve böylece reaktörün ısınması engellenmiştir.



Şekil 3.2. Güneş ışığı simülatörünün resmi ve ışık kaynağının spektrumu (sağda).

UV ışığı altında gerçekleştirilen deneyler için bir 250 mL'lik Pyrex beher fotoreaktör olarak kullanılmıştır (Şekil 3.3). Süspansiyona ulaşan UVA ışınları 365 nm'de ışın yayan 4 adet floresan siyah lamba (Philips, 8W) ile sağlanmıştır. Işık kaynağı ile reaktördeki süspansiyonun üst kısmı arasındaki mesafe 6,0 cm ve süspansiyona ulaşan ortalama ışık şiddeti 315-400 nm arasında 2,1 mW/cm² dir (Çizelge 3.2). Tez çalışmasının bu ilk kısımdaki tüm fotokatalitik deneylerde MBA derişimi 0,6 mM ve katalizör miktarı 0,6 g/L'dir.

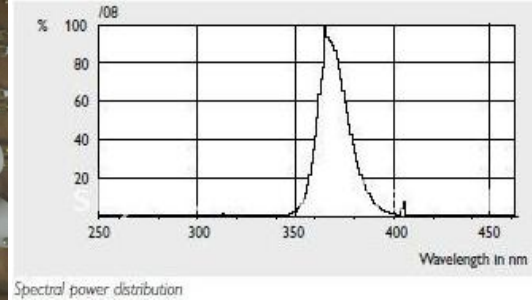


(a)

Şekil 3.3. UV ışığı altında gerçekleştirilen deneyler için deney sistemi (a), UV Lambaları (b) ve UV lambasının spektrumu (c).



(b)



(c)

Şekil 3.3.(Devam) UV ışığı altında gerçekleştirilen deneyler için deney sistemi (a), UV Lambaları (b) ve UV lambasının spektrumu (c).

Çizelge 3.2. Işık kaynaklarının özellikleri

Işık kaynağı	Işık şiddeti 315-400 nm (mW/cm ²)	Işık şiddeti 400-1050 nm (mW/cm ²)	Reaktör geometrisi
Güneş ışığı simülatörü (1500W)	0,81	95	silindirik
UV-Görünür ışık (100W)	1,3	197	halkasal
Görünür ışık (100W)	-	197	halkasal
UV ışığı (4x8W)	2,1	-	silindirik

3.3.2. Anataz, Rutil, Brukit TiO₂ Nanoparçacıkları Kullanarak 5-Hidroksimetil-2-Furaldehit'in 2,5-Furandikarbaldehite Seçici Fotokatalitik Yükseltgenmesi

Bir 250 mL'lik Pyrex beher fotoreaktör olarak kullanılmıştır. Süspansiyona ulaşan UV ışınları 365 nm'de ışın yayan 4 adet floresan siyah lamba (Philips, 8W) ile sağlanmıştır. Işık kaynağı ile reaktördeki süspansiyonun üst kısmı arasındaki mesafe 6,0 cm ve süspansiyona ulaşan ışık şiddeti 315-400 nm arasında 2,1 mW/cm² dir (Şekil 3.3a). HMF ve katalizörlerin başlangıç derişimi ve miktarı sırasıyla 0,5 mM ve 0,2 g/L'dir. Fotokatalitik deneyler 0,1 M NaOH veya H₂SO₄ çözeltileriyle ayarlanarak nötral pH'ta yürütülmüştür. HPA ile yürütülen bir deneyde ise 50 mM metanol boşluk tutucu (hol-trap) olarak kullanılması ile gerçekleştirilmiştir.

Dikkate değer miktarda FDC elde etmek için ayrı bir deneme daha yapılmıştır. Bu amaçla 50 mL hacminde ve 6 mM derişiminde HMF'nin HPB (0,5 g/L) katalizörü varlığında ve 4 saat süre ile fotokatalitik olarak yükseltgenmiştir. Oluşan organik türler

dietil eterle ekstre edilmiş ve dönerli buharlaştırıcıda deriştirilmiştir. Ardından FDC, heksan ve etil asetat (4:1, v/v) yürütücü fazında bir silika destekli (Silika 60, Merck) kolon kromatografisi yardımıyla ayrılmıştır. 2,4 mg renksiz ürün FDC izole edilebilmiştir (verim % 14).

3.3.3. Laboratuvar Sentezi (HP) ve Ticari TiO₂ Katalizörler ile 4-Metoksibenzil Alkol (MBA) ve Vanil Alkolün (VA) Aldehitlerine Fotokatalitik Sentezi Üzerine pH Etkisi

Fotokatalitik sistem olarak sürekli karıştırılabilen bir silindirik fotokatalitik reaktör kullanılmıştır (SFR, iç reaktör çapı: 32 mm, yükseklik: 188 mm). Bu SFR 3 adet monokromatik UV lambası (8W, linear black light, Philips TL) ile aydınlatılmıştır (Şekil 3.4). Lamba yakın UV bölgesinde 365 nm’de ışın yaymaktadır. Kullanılan katalizör miktarı 0,4 g L⁻¹ ve başlangıç MBA ve VA derişimleri 0,5 mM’dır. 1 M HCl ve 1 M NaOH çözeltileri pH ayarlama amaçlı kullanılmıştır (Çizelge 4.9’deki veriler başka asit kaynaklarının kullanılması ile de elde edilmiştir).



Şekil 3.4. Silindirik Fotokatalitik Reaktör

Bu tez çalışmasında kullanılan tüm substratların katalizörlerin yüzeyine karanlıktaki adsorpsiyonu oldukça düşük olup, substratların başlangıç miktarına göre %5’in altındadır.

3.4. Analitik teknikler

Çözelti içinde oluşan maddelerin kalitatif ve kantitatif analizleri bir Phenomenex Synergy (4µm, Hydro-RP 80A) kolonlu ve SPD-M20A Fotodiode Array Detektörlü bir Shimadzu HPLC (ProminenceLC -20A model) cihazı ile 40 °C'de yapılmıştır. Alıkonma zamanları ve bileşiklerin UV spektrumları bilinen standartlarla kıyaslanmıştır. Yürütücü faz olarak % 55 metanol ve % 45, 1 mM trikloroasetik asitin sulu çözeltisini içermektedir. Akış hızı 0,4 mL/dakika'dır. Mineralize olan CO₂ miktarını hesaplamak amacıyla toplam organik karbon (TOC) analizleri 5000A Shimadzu TOC analiz cihazı ile yapılmıştır.

HMF ve FCD'nin ¹H NMR spektrumları Varian Mercury 400 (400 MHz high performance digital FT-NMR spektrometre) ile yapılmıştır. Bu örneklerin IR spektrumları ise bir Perkin-Elmer BX FT-IR spektrometresi ile yapılmıştır. Örneklerin dietil eterde süspansiyonları hazırlanmış ve bu süspansiyonun bir damlası KBr üzerine damlatılmıştır. Daha sonra çözücüsü uçurularak IR spektrumları alınmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Azot Katkılı TiO₂ Fotokatalizörleri ile 4-Metoksibenzil Alkol'ün Sulu Süspansiyonda Fotokatalitik Yükseltgenmesi

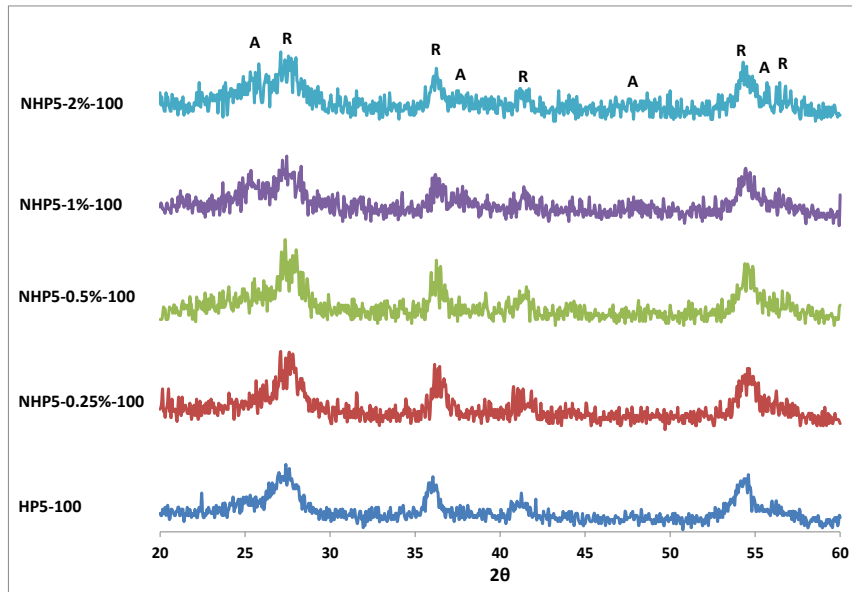
Tez çalışmasının bu ilk kısmında azot katkılı anataz ve rutil faz karışımındaki TiO₂ katalizörler (N-TiO₂) sol-jel metoduyla hazırlanmış, bu işlemde TiCl₄, TiO₂ ve üre de azot kaynağı olarak kullanılmıştır. Ayrıca hazırlanan bu katalizörlerin bir kısmı, 100 °C ile 400 °C'ye kadar termal muameleye tabi tutularak yeni katalizörler hazırlanmıştır. Katalizörler BET spesifik yüzey alanı, XRD, ESEM, TGA, FT-IR, UV-Vis spektroskopisi ve XPS teknikleri ile karakterize edilmiştir. Burada ısı muamele sıcaklığının katalizörün özelliklerini etkilemesi yanında, sıcaklık etkisiyle katılmanın mekanizması karakterizasyon yöntemleri dikkate alınarak aydınlatılmıştır. Hazırlanan katalizörlerin fotoaktiviteleri MBA'nın su ortamında ve UV, UV-GB, GB ve ayrıca güneş ışığı altında PAA'ya yükseltgenmesi reaksiyonu ile test edilmiştir. Degussa P25 ve katkısız HP TiO₂ anataz-rutil katalizörler kıyaslama amaçlı kullanılmıştır. Katalizörlerin farklı ışık kaynaklarındaki aktiviteleri, katalizörlerin elektronik ve morfolojik özellikleri dikkate alınarak açıklanmıştır.

4.1.1. Katalizörlerin Karakterizasyonu

Şekil 4.1 laboratuvar sentezi (HP) ve ticari TiO₂ fotokatalizörlerin XRD difraktogramlarını göstermektedir. $2\theta = 25,58^\circ, 38,08^\circ, 48,08^\circ$ ve $54,58^\circ$ anataz fazın karakteristik pikleri iken, $2\theta = 27,51^\circ, 36,51^\circ, 41,1^\circ, 54,11^\circ$ ve $56,51^\circ$ rutil faza aittir. Düşük sıcaklıkta hazırlanmış (100°C) tüm katalizörler yayvan piklerinden anlaşıldığı gibi düşük kristallenme oranına sahip olup daha çok amorf karakterdedir (Şekil 4.1a). Ayrıca rutil fazın piki, kullandığımız katalizör hazırlama koşulunun termodinamik olarak en kararlı TiO₂ fazı olan rutil fazın oluşumuna öncelik vermekte olduğunu göstermektedir. Yüksek sıcaklıktaki termal işlemin (400 °C), amorfça yoğun örneklerin kristallenme oranını yükselttiği XRD difraktogramındaki anataz ve rutil fazın karakteristik piklerindeki keskinlik artışından anlaşılmaktadır. HP örnekler hem anataz hem de rutil fazlarını içerdiklerinden bu çalışmada Degussa P25 (yaklaşık %80 anataz, %20 rutil) kıyaslama amaçlı kullanılmıştır. Şekil 4.1b deki XRD difraktogramından görüldüğü gibi Degussa P25 oldukça kristallenmiş ticari bir katalizördür.

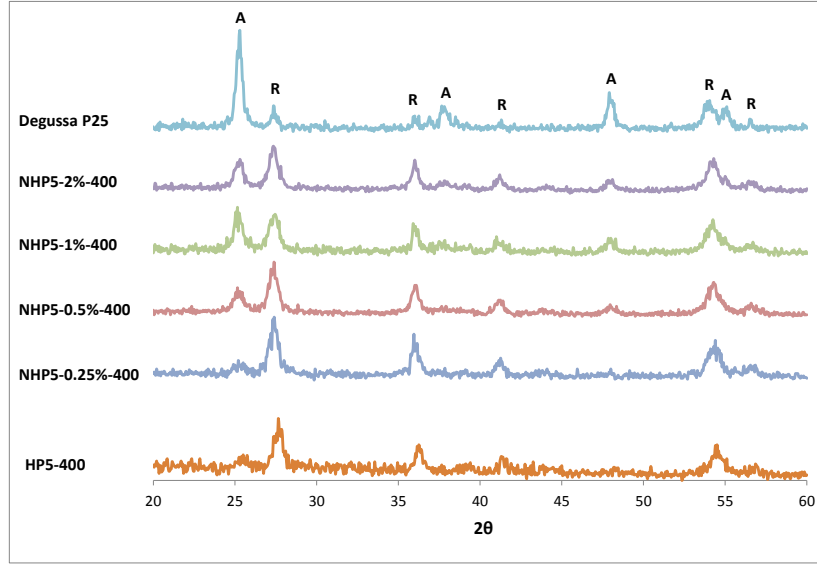
HP örneklerindeki katılan azot miktarının artışı rutil pikleri etkilemezken, anataz piklerinin şiddetini arttırmıştır (Şekil 4.1.a ve 4.1.b). Bir başka deyişle hazırlama koşulunda eklenen azot miktarı ile orantılı olarak TiO_2 'de anataz fazı oluşumunu öne çıkırmıştır.

Isıl muamele sıcaklığının örneklerin kristallenmesine etkisini incelemek amacıyla, NHP5-2% örnekleri farklı sıcaklıklara tabi tutulmuştur. Beklenildiği gibi, XRD difraktogramları sıcaklık artışı ile kristallenme oranının arttığını göstermiştir. NHP5-2%-100 ve NHP5-2%-400 örnekleri NHP5-2%-200 ve NHP5-2%-300 örneklerinden daha az anataz/rutil oranına sahiptir. Bu sonuçlar $400^\circ C$ 'nin anataz ve amorf fazları rutil faza ve düşük sıcaklıkların da sadece anataz oranını arttırdığını gösterir (Şekil 4.1.c). XRD difraktogramlara göre NHP5-2%-100 ve NHP4-2%-200'de amorf içerik baskın iken, NHP5-2%-300 ve NHP5-2%-400 iyi kristallenmiştir. Bu sonuca göre kristal yapıda TiO_2 sentezi için kritik sıcaklık $300^\circ C$ 'dir.

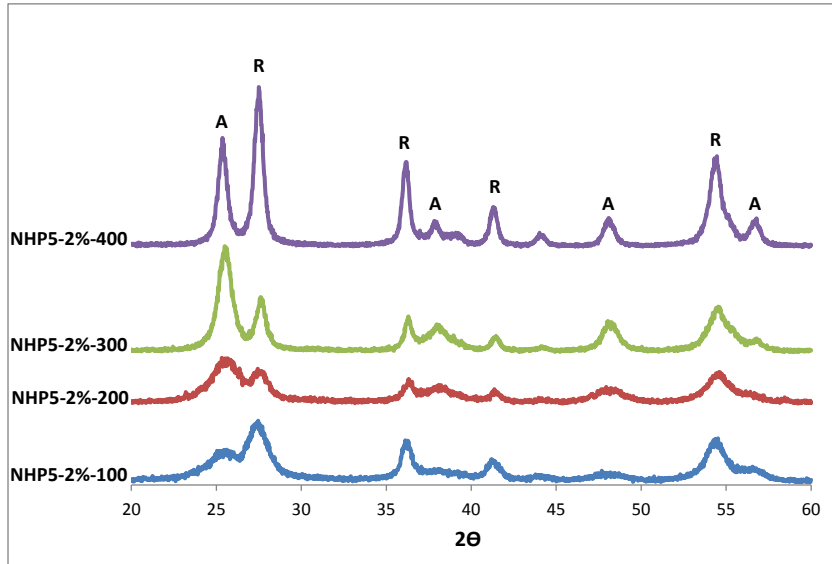


(a)

Şekil 4.1. Azot katkılı ve katkısız TiO_2 örneklerinin XRD difraktogramları.



(b)



(c)

Şekil 4.1.(Devam) Azot katkılı ve katkısız TiO₂ örneklerinin XRD difraktogramları.

Düşük sıcaklıkta hazırlanan katalizörlerin Scherrer denkleminde hesaplanan birincil kristal boyutu (4,3-5,6 nm) yüksek sıcaklıkta (400°C) hazırlananlardan ve ticari olandan (7,1-26,5 nm) daha küçüktür (Çizelge 4.1). NHP5-2%-100 ve NHP5-2%-200'in anataz ve rutil için kristal boyutları birbirine yakın iken kristallenmiş katalizör hazırlamak için kritik sıcaklığın (300°C) üzerinde bu değer çok artmaktadır. Örneklerin SEM fotoğrafları Ek 2. de gösterilmekte olup, aglomer boyutları 60 ile 170 nm arasındadır.

Çizelge 4.1. Fotokatalizörlerin kristal fazı, BET spesifik yüzey alanı (SSA) ve birincil kristal boyutları

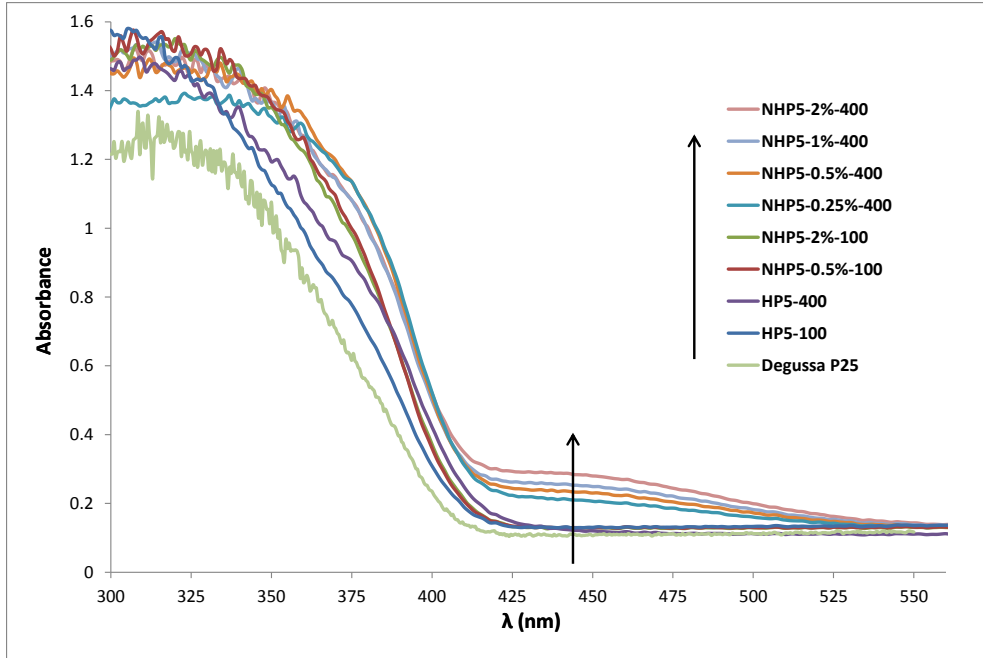
Katalizör	Kristal fazı	SSA [m ² g ⁻¹]	Anataz kristal boyutu [nm]	Rutil kristal boyutu [nm]
HP5-100	R + çok az A	86	-	4,3
NHP5-0.25%-100	R + çok az A	75	-	4,8
NHP5-0.5%-100	R + çok az A	82	-	5,5
NHP5-1%-100	A+R	96	5,4	4,6
NHP5-2%-100	A+R	62	4,8	4,6
NHP5-2%-200	A+R	60	3,7	6,3
NHP5-2%-300	A+R	45	8,5	11,4
NHP5-2%-400	A+R	38	13,6	14,8
NHP5-1%-400	A+R	43	14,8	11,6
NHP5-0.5%-400	A+R	32	10,9	13,6
NHP5-0.25%-400	A+R	28	9,1	14,8
HP5-400	A+R	50	7,1	13,6
Degussa P25	A+R	50	26,5	18,2

*Birincil kristal boyutları Scherrer denkleminde hesaplanmıştır.

Amorf fazı baskın örneklerin (100°C de hazırlananlar) BET spesifik yüzey alanı (62-96 m²/g) kristallenmiş örneklerden (400°C de hazırlananlar) (28-50 m²/g) daha yüksektir. Bu keskin düşüş, ısıl muamele ile parçacıkların kümelenerek büyümesi ve sinterlenmesi nedeniyle (Ek 2).

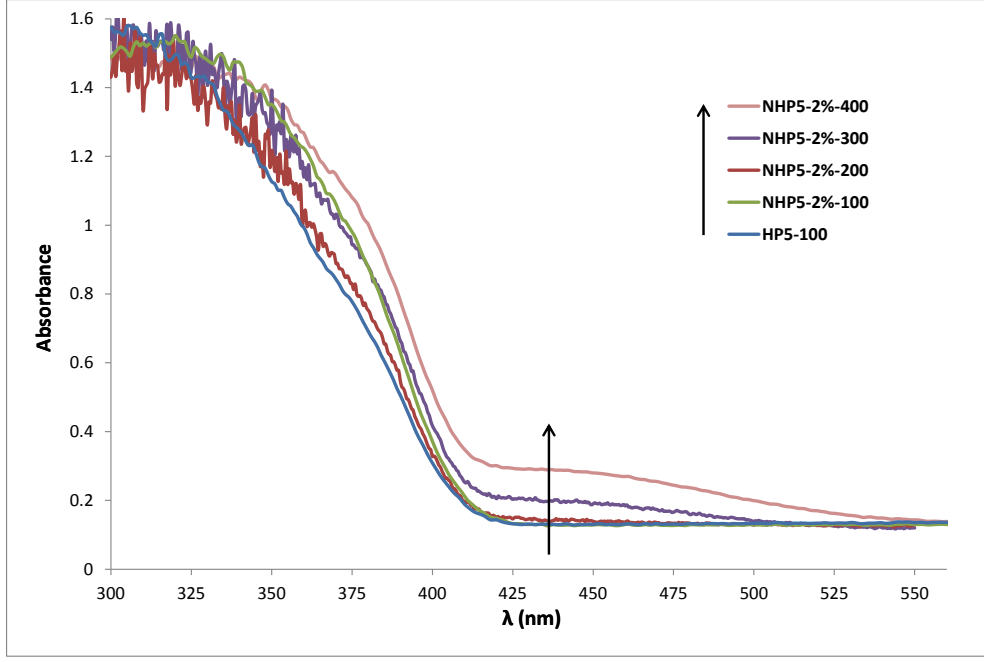
Fotokatalizörlerin UV-GB spektrumları Şekil 4.2 de verilmiştir. Düşük sıcaklıkta hazırlanan tüm katalizörler ve yüksek sıcaklıkta hazırlanan ancak katkısız olan katalizörler ~415 nm'den büyük GB'de zayıf absorbanza sahiptirler. Buna karşın 400°C de hazırlanmış tüm azot katkılı katalizörler ~550 nm'ye kadar absorbanz verirler. Belirtilmesi gereken önemli bir nokta, TiO₂'ye katkılanan azot miktarının artışı ile

görünür bölgedeki absorbansın da artmasıdır. Yakma sıcaklığının azot katkılı örneklerin GB absorbansına etkisi NHP5-2% ile incelenmiştir. Bu amaçla Şekil 4.2b’de görüldüğü gibi NHP5-2%-100 örneği 200, 300 ve 400°C de ısıl muameleye uğratılmıştır. Bu spektrumlar azot katkılı örneklerin sadece 300°C den daha fazla ısıl muamelenin GB spektrumunda kayda değer bir absorbansa neden olacağını göstermektedir. Örneklerin bu UV-GB spektrumları, sadece azot katkılı yakılmış örneklerin UV içermeyen “GB ışığı” altında kullanılabilmesine işaretler. Buna karşın tüm HP örnekleri güneş ışığı altında fotokatalizör olarak kullanılabilir. Çünkü TiO₂ örnekleri UV bölgesinde oldukça büyük absorbansa sahiptir ve güneş ışığının % 3-5’i UV ışığıdır.



(a)

Şekil 4.2. Azot Katkılı ve katkısız TiO₂ örneklerin UV-görünür bölge spektrumları (a) ve farklı sıcaklıklarda ısıl muamele edilen NHP5-%2 örneğinin UV-görünür bölge spektrumları (b).



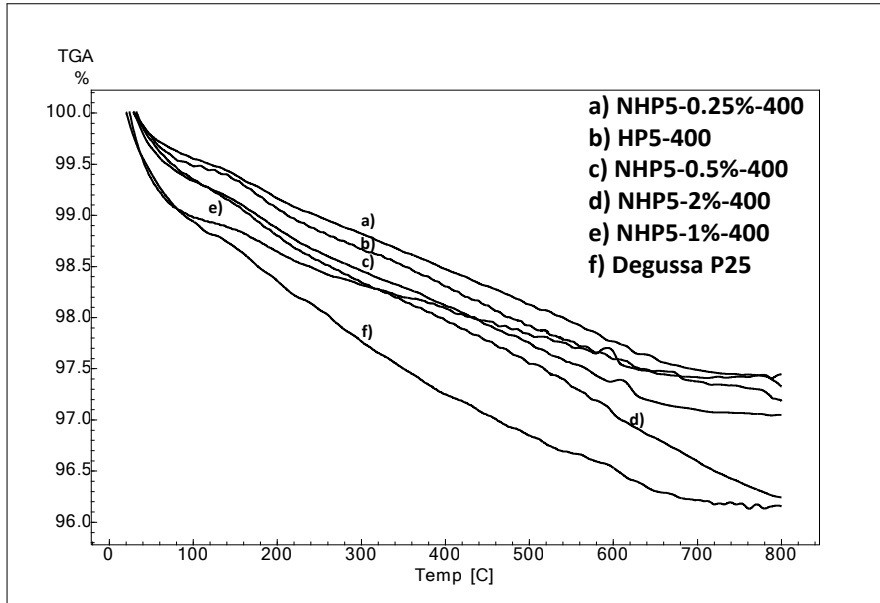
(b)

Şekil 4.2. (Devam) Azot Katkılı ve katkısız TiO₂ örneklerin UV-görünür bölge spektrumları (a) ve farklı sıcaklıklarda ısıl muamele edilen NHP5-%2 örneğinin UV-görünür bölge spektrumları (b).

Şekil 4.3a-c TiO₂ katalizörlerinin TGA sonuçlarını göstermektedir. Literatüre göre TiO₂ katalizörlerin TGA eğrileri 3 bölgeye ayrılabilir (Mueller et al. 2003, Bellardita et al. 2012). İlk bölge 30°C ile 120°C arasında olup katalizör yüzeyine fiziksel olarak adsorplanmış suyu belirtir. İkincisi 120°C ile 300°C ve üçüncüsü 300°C ile 600°C arasında sırasıyla katalizör yüzeyine zayıf ve güçlü bağlı hidroksil gruplarını gösterir. Çizelge 4.2 katalizör yüzeyine fiziksel adsorplanmış su (H₂O_{fiziksel}) ile zayıf ve güçlü hidroksil grupların (sırasıyla OH_{zayıf} ve OH_{güçlü}) yüzdelere (w/w) vermektedir. OH_{toplam} değerleri OH_{zayıf} ve OH_{güçlü} değerlerinin toplamından elde edilmiştir. Katalizör yüzeyindeki fiziksel olarak adsorplanmış su değerleri 100°C hazırlanmış katalizörler için % 7,1-14,3 aralığında iken yakılmış örneklerde bu miktar çok düşük; %0,50-1,18 arasındadır. Dikkate değer bir nokta olarak tüm iyi kristallenmiş katalizörlerin OH_{fiziksel}, OH_{zayıf} ve OH_{güçlü} değerleri bir birlerine yakın iken, kötü kristallenmiş katalizörlerde OH_{fiziksel}'den OH_{güçlü} değerine doğru değerler azalmaktadır. OH_{toplam} değerleri TiO₂ örneklerin hidrofilikliği için bir indikatör olarak düşünülebilir; kristallenmiş örneklerde bu değer düşük sıcaklıkta hazırlananlardan 4-5 kat daha düşüktür. Katalizörlerin BET spesifik yüzey alanları çok farklı oldukları için OH_{toplam} değerleri birim yüzey alanlarına

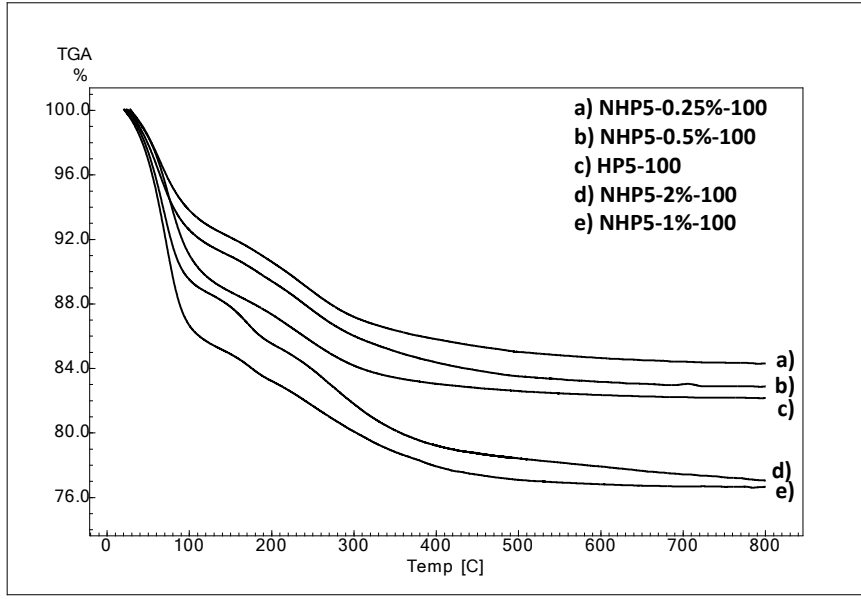
göre yeniden düzenlenebilir. Elde edilen birim katalizör yüzeyindeki hidrofilikliği gösteren bu oran değerleri Çizelge 4.2'nin son sütununda verilmiştir. Bu verilere göre 100°C hazırlanan örneklerin kristallenmiş örneklerden yaklaşık 3 kat daha hidrofilik olduğunu gösterir.

Şekil 4.3c 100°C'de hazırlanmış (NHP5-2%-100) ve 200, 300 ve 400°C'de ısı muamele görmüş NHP5-2%-100 örneklerin TGA sonuçlarını göstermektedir. Sıcaklığın artmasıyla H₂O_{fiziksel} içeriği sürekli olarak azalmakta, buna karşın 100, 200°C'de hazırlanan örneklerin OH_{zayıf} ve OH_{güçlü} değerleri yaklaşık aynıdır. Bu son örneklerin ayrıca birim yüzeydeki toplam hidroksil grup miktarları birbirine çok yakındır. Bu durum, kritik azot katkılama sıcaklığı olan 300°C'nin (Şekil 4.2.b) aynı zamanda hem düşük hidrofilisiteli hem de kristallenmiş TiO₂ nanoparçacıkları hazırlamak için de kritik sıcaklık olduğunu gösterir.

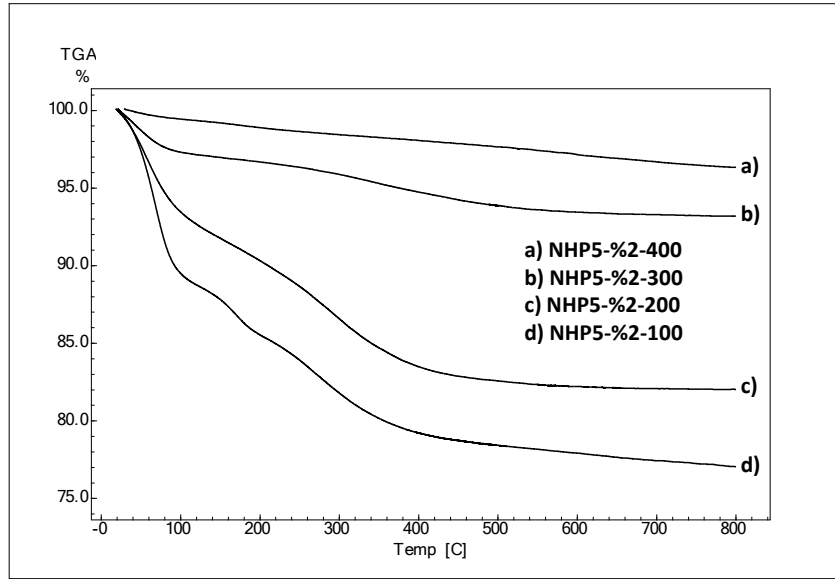


(a)

Şekil 4.3. Kristallenmiş (a) ve amorf yapıdaki (b) TiO₂ fotokatalizörler ile farklı sıcaklıklarda ısı muamele edilen NHP5-%2 (c) katalizörlerinin TGA analizleri.



(b)



(c)

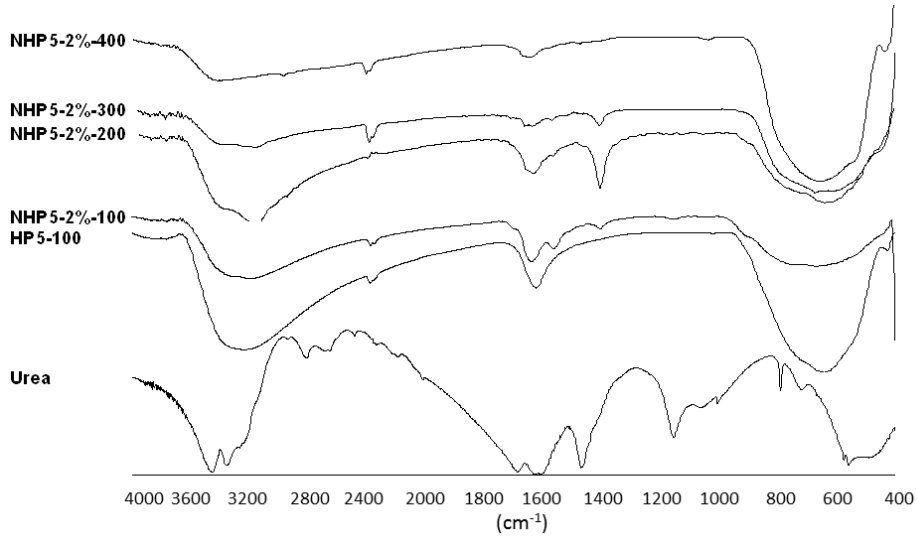
Şekil 4.3. (Devam) Kristallenmiş (a) ve amorf yapıdaki (b) TiO_2 fotokatalizörler ile farklı sıcaklıklarda ısıl muamele edilen NHP5-%2 (c) katalizörlerinin TGA analizleri.

Çizelge 4.2. TGA analizlerinde belirlenen TiO₂ katalizörlerinin yüzeylerindeki fiziksel olarak adsorplanmış su ve OH gruplarının kütlece yüzde değerleri.

Katalizör	H₂O_{fiziksel} [30-120 °C] (%)	OH_{zayıf} [120-300 °C] (%)	OH_{güçlü} [300-600 °C] (%)	OH_{toplam} [120-600 °C] (%)	OH_{toplam}/BET* 100 (%·m ⁻²)
HP5-100	9,999	5,610	1,857	7,467	8,683
NHP5-%0.25-100	7,021	5,781	2,585	8,366	11,155
NHP5-%0.5-100	8,005	5,755	2,892	8,647	10,545
NHP5-%1-100	13,753	5,635	3,306	8,941	9,314
NHP5-%2-100	10,833	6,939	3,944	10,883	17,553
NHP5-%2-200	6,826	6,078	4,432	10,510	17,517
NHP5-%2-300	2,597	1,258	2,443	3,701	8,224
NHP5-%2-400	0,739	0,916	1,275	2,191	5,766
NHP5-%1-400	0,911	0,617	0,720	1,337	3,109
NHP5-%0.5-400	0,745	0,805	1,090	1,895	5,922
NHP5-%0.25-400	0,513	0,673	1,059	1,732	6,186
HP5-400	0,578	0,768	1,072	1,840	3,68
Degussa P25	0,972	1,045	1,239	2,284	4,568

Şekil 4.4 de katkısız ve 2% oranında azot katkılı TiO₂ örneklerinin farklı hazırlama sıcaklıkları için (100-400°C) FT-IR spektrumlarını göstermektedir. Katkılamada kullanılan ürenin de FT-IR spektrumu kıyaslama amaçlı gösterilmiştir. TiO₂ örneklerinde ürenin herhangi bir pikine (özellikle karbonil piki) rastlanmaması, TiO₂ örneklerinin hazırlanması sırasında ürenin tamamen bozunduğunu gösterir. 400-1000 cm⁻¹'deki pik, Ti-O gerilme ve Ti-O-Ti köprü gerilmelerine aittir (Zhu et al. 1999). N-TiO₂'nin 3225-3450 cm⁻¹ arasındaki çift pik -NH₂'nin simetrik ve asimetrik gerilme titreşiminden gelir (Daimay 1999). 1560 cm⁻¹ deki pik ise C-N-H deformasyon moduna aittir. Sadece azot katkılı örnekler bu piklere sahip olup yakma sıcaklığının artışıyla bu piklerin şiddetleri düşmektedir. Özellikle 400 °C da yakılan bu örnekte (NHP5-2%-400) bu piklerin olmaması bu katalizör yüzeyinde azot türlerinin adsorblanmamış olduğunu gösterir. Üre'nin bozulmasıyla oluşan amonyum iyonları da 100, 200 ve 300°C de hazırlanan TiO₂ katalizörlerinde görülmüştür çünkü 1420 cm⁻¹ deki pik amonyum iyonunun deformasyon moduna aittir (Şekil 4.4). Sadece 400 °C de ısıt

muamele edilen NHP5-2% örneği (NHP5-2%-400) amonyum iyonları içermez. 1640 cm^{-1} 'de gelen pik ise katalizör yüzeyine adsorbe olan suyun eğilme titreşimine ait olup, katalizör yüzeyinin hidrofilikliğı hakkında bilgi verir (Augugliaro *et al.* 2008c). Bu pikin şiddeti artan yakma sıcaklığı ile azalmaktadır (Wang *et al.* 2007). Böylece TGA analiz sonuçlarının da desteklediğı gibi düşük sıcaklıkta hazırlanan katalizörler hidrofilik karakterdedir.



Şekil 4.4. Üre, katkısız TiO_2 ve farklı sıcaklıklarda hazırlanan azot katkılı TiO_2 örneklerin FT-IR spektrumu.

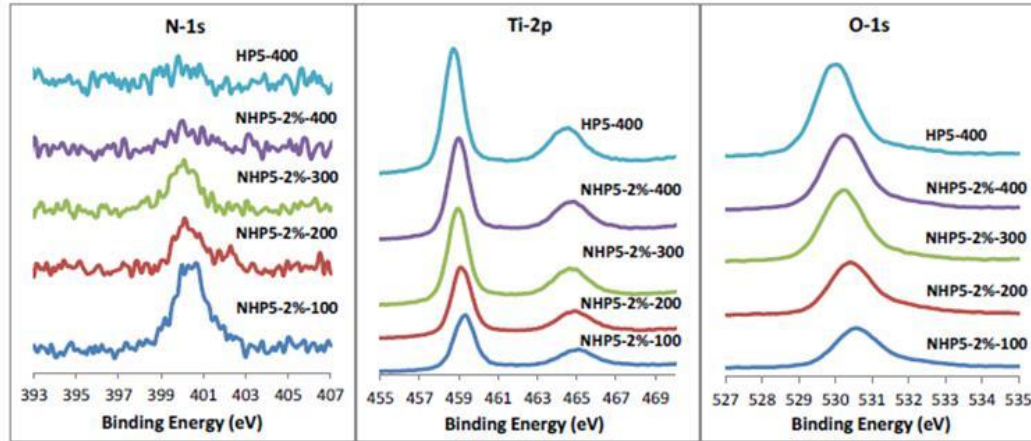
Temel fotoelektron piklerinin bağlanma enerjisi cinsinden XPS sonuçları Çizelge 4.3'de ve azot katkılı ve katkısız TiO_2 fotokatalizörlerin XPS spektrumları Şekil 4.5'de verilmiştir. Katkısız örnek, HP5-400, kıyaslama amaçlı kullanılmıştır. N 1s, Ti 2p, O 1s'in bağlanma enerjileri sırasıyla ~400, 460, 530 eV'dur (Senthilnathan *et al.* 2010). Azot katkılı TiO_2 örnekleri için, N 1s'in 396-397 eV bağlanma enerjileri Ti-N yapısına aittir (Senthilnathan *et al.* 2010, Wang *et al.* 2011). HP katalizörlerinin XPS spektrumunda ~396 eV değerinde herhangi bir pik yoktur. Buna karşın ~400 eV değerinde bir pike sahip olması azot katkılı HP katalizörlerinin N-Ti-N yapısında değil, Ti-O-N yapısında olduğunu gösterir.

NHP5-2%-200 ve NHP5-2%-300 katalizörlerinin N 1s bağlanma enerjilerinin pik şiddetleri birbirine çok yakın ve NHP5-2%-100'inkinden daha düşüktür. Ayrıca NHP5-

2%-400'in N 1s bağlanma enerjisi değerinin çok daha düşük olması muhtemelen TiO₂ kafesindeki veya yüzeyindeki azot türlerinin bu katalizörün yüksek sıcaklıkta hazırlanması sırasında bozunması nedeniyledir. Bunun yanında katkısız TiO₂ de ~ 400 eV ta küçük bir pik verir. Bu örnek tamamen beyaz renli iken NHP5-2%-400 sarıdır. Muhtemelen HP5-400'ün ~ 400 eV taki beklenmedik piki safsızlık nedeniyledir.

Çizelge 4.3. Azot katkılı ve katkılı olmayan TiO₂ fotokatalizörlerinin ana fotoelektron piklerinin bağlanma enerjileri.

Katalizör	N1s/eV	Ti2p3/eV	Ti2p1/eV	O1s/eV
HP5-400	400,2	458,7	464,6	530,0
NHP5-2%-400	400,0	459,0	464,9	530,2
NHP5-2%-300	400,1	459,0	464,6	530,2
NHP5-2%-200	400,1	459,1	464,9	530,4
NHP5-2%-100	400,0-400,7	459,3	464,1	530,6



Şekil 4.5. Azot katkılı ve katkısız TiO₂ örneklerinin N-1s, Ti-2p ve O-1s XPS spektrumu

XPS sonuçları UV reflektans sonuçları ile bir uyum içinde değildir. Özellikle UV reflektans analizlerine göre 300°C sıcaklığı TiO₂ kafesine azot katkılanması için kritik sıcaklıktır, çünkü GB'ye absorbans kayması bu sıcaklıkta başlar. Buna karşın XPS analizlerine göre tüm katalizörler yaklaşık 400 eV'da bir bağlanma enerjisine sahiptir. Özellikle NHP5-2%-200 ve NHP5-2%-300 örneklerin çok benzer XPS spektrumu mevcuttur. UV reflektans ve FT-IR sonuçları dikkate alındığında NHP5-2%-100 ve NHP5-2%-200 örneklerinin N 1s bağlanma enerjileri katalizör yüzeyine adsorbe olan azot türleri nedeniyle olabilirken, NHP5-2%-400'de azot TiO₂ kafesinde Ti-O-N yapısında, NHP5-2%-300 de ise bu her iki sebepten dolayı olabilir. Böylece 400°C de

katalizör yüzeyinde adsorbe olan azot türleri, NHP5-2%-400'in FT-IR analizinde de görüldüğü gibi desorbe olmuştur. Çünkü diğer katalizörlerden farklı olarak, bu katalizöre adsorbe olan azot türlerine ait FT-IR pikine rastlanmamıştır.

Literatüre göre azotun TiO₂ kafesine katkılanması durumunda, azotun oksijenden daha az elektronegatif oluşu nedeniyle, Ti-N bağından bir elektron koparılması Ti-O bağından daha kolay olur ve böylece titanyumun bağlanma enerjisi düşer (Chen *et al.* 2004, Xing *et al.* 2009, Senthilnathan and Philip 2010 and Gürkan ve ark. 2012). Buna karşın kendi analiz sonuçlarımıza göre azot katkılanmasıyla Ti 2p₃'ün bağlanma enerjisinde küçük bir artış görülmüş ve Ti 2p₁'in bağlanma enerjisi neredeyse sabit kalmıştır. Ti 2p₃'ün yaklaşık 459 eV ki bağlanma enerjisi TiO₂ deki titanyumun +4 yükseltgenme basamağında olduğuna işrettir (Ti⁺⁴) (M. Bellardita *et al.* 2009, Wang *et al.* 2011,).

Ti 2p₃ ve O 1s'in bağlanma enerjisinin düşük değerlere kayması TiO₂ kristalinitesi ve/veya hidrofilitesi ile ilişkilendirilebilir. Özellikle azot katkılı veya katkısız kristallenmiş TiO₂ örnekleri için kristalinitenin ve/veya hidrofobikliğin artışı ile Ti 2p₃ ve O 1s bağlanma enerji değerleri sırasıyla 459,3 ve 530,6 eV dan 458,7 ve 530,0 eV değerlerine düşer. Ti 2p ve O 1s pik şiddetleri de kristalinite ve/veya hidrofobiklikle ilişkilendirilebilir; kristallenmenin ve/veya hidrofobikliğin artışıyla bu pik şiddetleri de artar. Bu pik şiddetinin artışı UV reflektans, TGA, FT-IR sonuçlarına göre kristallenmiş ve hidrofobik faz dönüşümlerinin başladığı 300°C başlar. NHP5-2%-300 ve NHP5-2%-400 katalizörlerinin O 1s bağlanma enerjileri NHP5-400'ünkinden 0,2 eV yüksek olup 530,2 eV değerindedir.

4.1.2. Fotoaktivite

Tüm fotokatalitik deneylerde ışığın, katalizörün ve oksijenin yokluğunda substrat dönüşümü gözlenmemiştir. Bu yüzden ışık, katalizör ve oksijen, hepsi birlikte, fotokatalitik işlemler için gereklidir.

Karanlıkta alkollerin katalizör yüzeyine adsorpsiyonu her katalizör için oldukça düşüktür (%3'den az). Tüm katalizörler için MBA'nın fotokatalitik yükseltgenmesinin ana ürünleri PAA ve CO₂'tir. Önceki çalışmalarımız fotokatalitik işlem başlar başlamaz PAA ve CO₂ oluşumunun birlikte başladığını göstermektedir. Bu durum katalizör

yüzeyinde iki çeşit aktif bölgenin olduğunu göstermektedir; biri seçici yükseltgenme ve diğeri mineralizasyon (Palmisano *et al.* 2011). MBA yükseltgenmesi mekanizması bu çalışmanın amacı dışında olduğundan fotokatalitik işlemlerde oluşan tüm ara ürünler belirlenmemiştir. Buna karşın, az veya eser miktarlarda hidroksillenmiş aromatikler, *p*-metoksibenzoik asit ve aromatik halkanın kırılması ile oluşan alifatiklere rastlanmıştır. Bu son ürünlerin oluşumu kullanılan fotokatalizöre bağlıdır; amorf yapıdaki katalizörlerin varlığında bu son ürünler eser miktarlarda iken, kristallenme oranı yüksek HP katalizörler ile Degussa P25'in varlığında bu ara ürünler daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Adsorbe olan MBA'nın mineralizasyonu, onun yükseltgenme ürününün sıvı faza desorbe olamamasından kaynaklanır ve bu da katalizörün hidrofobik yüzeyinden ileri gelir (Augugliaro *et al.* 2008a; Augugliaro *et al.* 2008b). Düşük kristalinitedeki katalizörlerin hidrofilik yüzeylere ve yüksek kristalinitedeki katalizörlerin de hidrofobik yüzeye sahip olduğu bildirilmiştir (Augugliaro *et al.* 2008b). Hidrofilik/hidrofobik karakter TiO₂ yüzeyindeki hidroksil grup yoğunluğu ile ilişkilidir ve bu oran katalizörü hazırlama sıcaklığı attıkça düşer. Düşük sıcaklıkta hazırlanan katalizörlerin amorf karakterde ve düşük kristalinitede (bkz. XRD analizleri) olması bu katalizörlerin hidrofilik yüzeye (bkz. FT-IR ve TGA analizleri) sahip ve suda fotokatalitik aldehit sentezi için oldukça seçici olmalarının doğal sonucudur.

Fotokatalizörlerin performansına ışık kaynağının etkisi UV, UV-GB ve simüle güneş ışığı kaynakları kullanılarak incelenmiş ve Çizelge 4.4 de verilmiştir. Çizelge 4.4, üç saatlik fotokatalitik işlem sonunda MBA'nın dönüşümü ve %50 dönüşüm için aldehit oluşumu için seçicilik değerlerini vermektedir. Seçicilik değerleri, oluşan PAA'nın dönüşen MBA'ya (mol/mol) oranından hesaplanmıştır. %50 dönüşüm için gerekli zaman ($t_{1/2}$) değerleri de bu Çizelge'de verilmiştir.

UV ışığı altında, düşük sıcaklıkta hazırlanmış örnekler (100°C) yüksek seçicilik ve genellikle yüksek dönüşüm göstermiştir. Bu koşullar altında Degussa P25 en aktif katalizör olarak belirlenmiştir. Aldehit oluşumu için en seçici katalizörler ise N-HP5-1%-100 ve N-HP5-2%-100 örnekleridir (sırasıyla %87 ve %90). Muhtemelen bu durum, düşük sıcaklıkta TiO₂'e azot katkılamanın, katalizörün bant aralığı enerjisini düşürmeyip, sadece katalizör yüzeyini modifiye etmesi nedeniyledir (bkz. UV-ref.

sonuçları). Bu bulgudan katalizör yüzeyindeki azotun mineralizasyon bölgelerini azalttığı ve böylece de seçici yükseltgenmeyi avantajlı hale getirdiği sonucu çıkarılabilir. Buna karşın yakılmış, yani kristallenme oranı yüksek, HP katalizörler en kötü aktivite ve seçicilik sonuçlarını göstermiştir.

Çizelge 4.4. UV, UV-GB, GB ve güneş ışığı altında gerçekleştirilen fotokatalitik deneylerin sonuçları. Başlangıç MBA derişimi: 0,6 mM; katalizör miktarı: 0,6 g/L. Seçicilik değerleri %50 dönüşüm için ve dönüşüm değerleri de 3 saat fotokatalitik işlem için hesaplanmıştır.

Katalizör	UV			UV-GB			GB ^a		Solar		
	dönş. [%]	t _{1/2} [h]	seç. [%]	dönş. [%]	t _{1/2} [h]	seç. [%]	dönş. [%]	seç. [%]	dönş. [%]	t _{1/2} [h]	seç. [%]
HP5-100	60	1,7	80	59	2,7	80	4,2	61	46	3,5	75
NHP5-%0,25-100	43	4,5	55	49	3,1	84	4,1	90	25	5,6	78
NHP5-%0,5-100	50	3,0	58	53	2,6	81	3	70	28	5,2	82
NHP5-%1-100	61	2,3	87	62	2,0	87	6,1	80	55	3,1	66
NHP5-%2-100	57	2,6	90	66	1,8	85	5,8	83	42	3,5	73
NHP5-%2-200	32	5,0	65	34	4,0	60	4,3	43	26	5,7	58
NHP5-%2-300	23	6,0	40	30	4,3	30	2,5	64	22	6,1	42
NHP5-%2-400	11	8,0	17	58	2,6	21	2,6	63	16	9,5	30
NHP5-%1-400	17	9,4	20	30	5,1	30	2,9	52	17	8,5	33
NHP5-%0,5-400	10	14	11	28	5,4	33	2,6	57	15	10	36
NHP5-%0,25-400	10	22	12	25	6,3	35	2,8	53	15	11	35
HP5-400	49	3,1	14	27	5,5	21	2,5	55	38	3,9	19
Degussa P25	79	1,6	15	55	2,9	8,0	13	45	71	1,6	11

^aGörünür bölge ışığı altındaki deneyler için dönüşüm ve seçicilik değerleri 3 saat'lik fotokatalitik deney sonuçlarına göre hesaplanmıştır.

UV-GB ışığı altında düşük sıcaklıkta hazırlanan N-TiO₂ katalizörler oldukça yüksek dönüşüm ve seçicilik göstermişlerdir. Özellikle NHP5-1%-100 ve NHP5-2%-100, Degussa P25'ten daha fazla aktivite göstermişlerdir (yaklaşık %64'e karşı %55). Buna ilaveten yakılmış HP katalizörlerin ve Degussa P25'in aldehit seçiciliği (sırasıyla %30 ve %7) oldukça düşüktür.

Isıl muamele sıcaklığının (100, 200, 300 ve 400°C) NHP5-2%'ye etkisi, bu etkinin katalizörün seçiciliğine ve aktivitesine etkisini incelemek için araştırılmıştır. Hem seçicilik hem de dönüşüm artan sıcaklıkla azalmıştır (Çizelge 4.4).

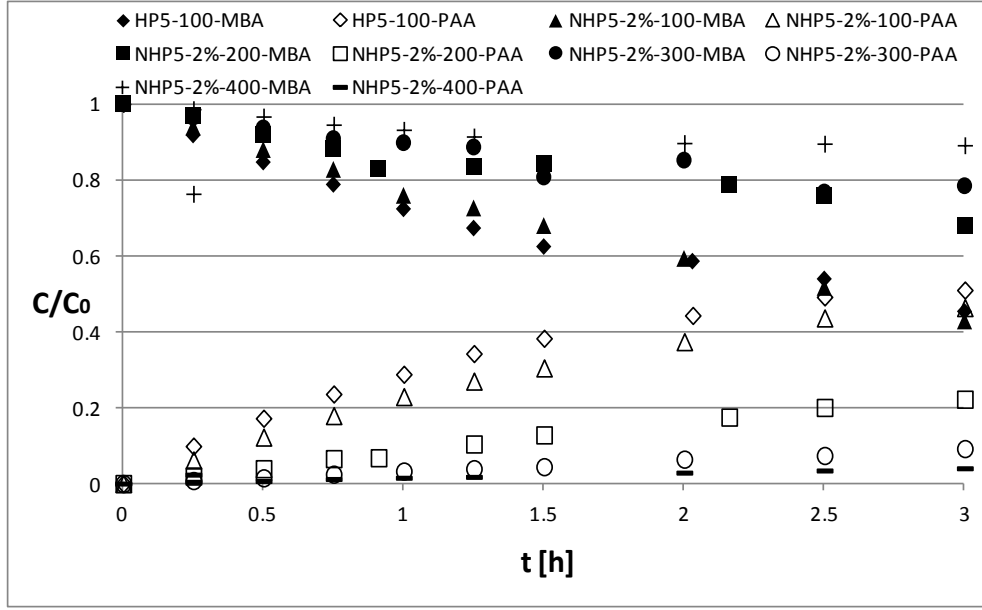
N-TiO₂ katalizörlerinin görünür GB altındaki aktif olup olmadıklarını incelemek amacıyla, katalizörler 400 nm den büyük ışık kaynağı altında MBA yükseltgenmesi için denenmiş ve sonuçları Çizelge 4.4 de gösterilmiştir. Dönüşümler düşük olmasına karşın seçicilikler tüm kullanılan katalizörler için yüksektir. GB ışığı altında yapılan fotokatalitik deneylerin düşük aktivite göstermelerinden dolayı, bu koşullar için seçicilik değerleri 3 saatlik radyasyon süresi için hesaplanmıştır. İlginçtir ki Degussa P25 % 45 seçicilik ve %13 dönüşüm göstermiştir. Tüm N-TiO₂ katalizörler Degussa P25'ten daha düşük aktivite göstermiştir. Bu beklenmedik sonuç, GB ışığı altında ve suda sadece Degussa P25'in aromatik alkollerin seçici fotokatalitik yükseltgenmeleri için kullanılabilirliğini göstermektedir. Degussa P25'in kısmen yüksek seçiciliği ise GB ışığının az miktarının katalizör tarafından absorbe olması, az miktarda hidroksil radikali üretimine sebep olur. Böylece bu durum yükseltgenme gücü azalan katalizörün de seçici yükseltgenme bölgesinin avantajlı duruma geçmesi ile açıklanabilir. Tüm katalizörler GB'de düşük absorbansa sahipken, yakılmış N-TiO₂ fotokatalizörler yüksek absorbans gösterirler. Özellikle UV-GB reflektans spektrumlarına göre sadece yakılmış N-TiO₂ örnekler görünür bölge ışığı altında fotokatalizör olarak kullanılabilirler. Buna karşın bu katalizörler görünür bölge ışığı altında en kötü fotokatalitik aktiviteyi göstermişlerdir. Bu ilginç sonuç katalizörün UV-GB reflektans spektrumu ile aktivitesinin ilişkilendirilemeyeceğini göstermektedir.

Simüle güneş ışığı altında gerçekleştirilen deneysel sonuçlar Çizelge 4.4'de verilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin güneş ışığı altında yüksek seçicilik ve aktivite göstermeleri, güneş ışığının ucuz ve yenilenebilir bir kaynak olması nedeniyle oldukça önemlidir. En iyi PAA seçicilik sonuçları yakılmamış HP örnekleri (%66-82) ile elde edilmiş, buna karşın en kötü sonuç Degussa P25'indir (%10). Yakılmış HP katalizörler daha düşük PAA seçiciliği (%19-36) göstermiştir. Dönüşüm değeri oldukça ilginç bir davranış gösterir: Degussa P25 %71 dönüşüm değeri ile en aktif katalizördür. Buna karşın genellikle yakılmamış örnekler yakılmış olanlara göre daha fazla dönüşüm gösterirler. Bu durum muhtemelen ısıl muameleyle hem BET spesifik yüzey alanının hem de katalizör yüzeyindeki hidroksil grupların azalması nedeniyledir (Çizelge 4.2). Bu son sonuç, katalizörün daha az oksijen adsorplamasına neden olur (Schiavello, 1997). Oksijen adsorpsiyonunun düşmesi aktivitenin düşmesine neden olur. NHP5-%1-100 ve

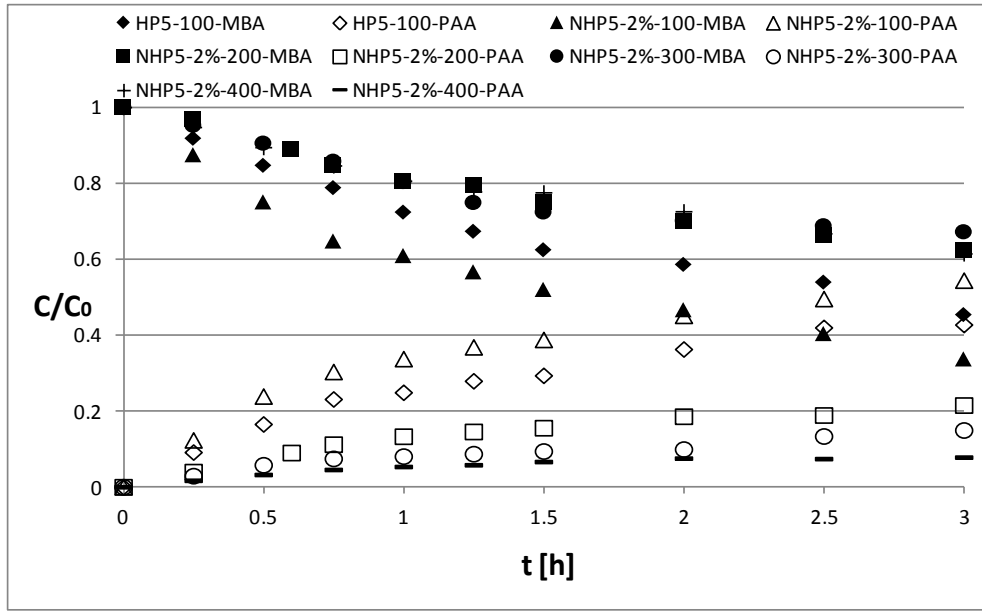
NHP5-%2-100'e kıyasla tüm ışık kaynakları altında NHP5-0,25%-100 ve NHP5-0,50%-100 en düşük dönüşüm özelliği gösterirler. Burada dikkat edilmesi gereken bu son iki katalizör neredeyse tamamen rutil formda, buna karşın diğerleri anataz ve rutil fazlardadır. İki fazın temas bölgesi elektron-boşluk ayırımını artırarak fotokatalitik performansı artırır. Farklı katalizörlerin dönüşüm ve seçicilik değerlerini dikkate alarak, yakılmış HP katalizörlerin aromatik alkollerin suda ve güneş ışığı altında seçici yükseltgenmeleri için kullanılamayacağı sonucuna varılabilir.

Aktivite sonuçları ve UV-GB ve güneş ışığı simülatörünün spektrumları (Şekil 3.2) dikkate alındığında UV-GB deneylerinde kullandığımız UV-GB halojen lamba ucuz olması sebebiyle, "güneş ışığı simülatörü" yerine kullanılabilir.

UV ve UV-GB ışık kaynakları altında ve HP5-100, NHP5-2%-100, NHP5-2%-200, NHP5-2%-300 ve NHP5-2%-400 katalizörleri kullanılarak MBA'nın fotokatalitik yükseltgenmesinin deneysel sonuçları Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Isıl muamele sıcaklığının artışıyla örneklerin aktivite ve seçicilik değerleri azalmıştır. Başlangıçta aldehit miktarı doğrusal olarak artmış ardından aldehitin tekrar yükseltgenmesi nedeniyle üretim hızı düşmüştür. Belirtilmesi gereken önemli bir husus da UV-GB altındaki katalitik aktiviteler UV ışığı altındakilerden daha yüksektir. Burada UV ve GB radyasyonları birlikte bir sinerji yaratmıştır. Neticede elde ettiğimiz sonuçlar azot katkılı veya katkısız düşük sıcaklıkta hazırlanmış HP katalizörler, güneşin enerji kaynağı olarak ve suyun bir çözücü olarak kullanıldığı çevre dostu koşullarda, aromatik aldehitlerin hızlı ve seçici sentezleri için uygundur.



(a)



(b)

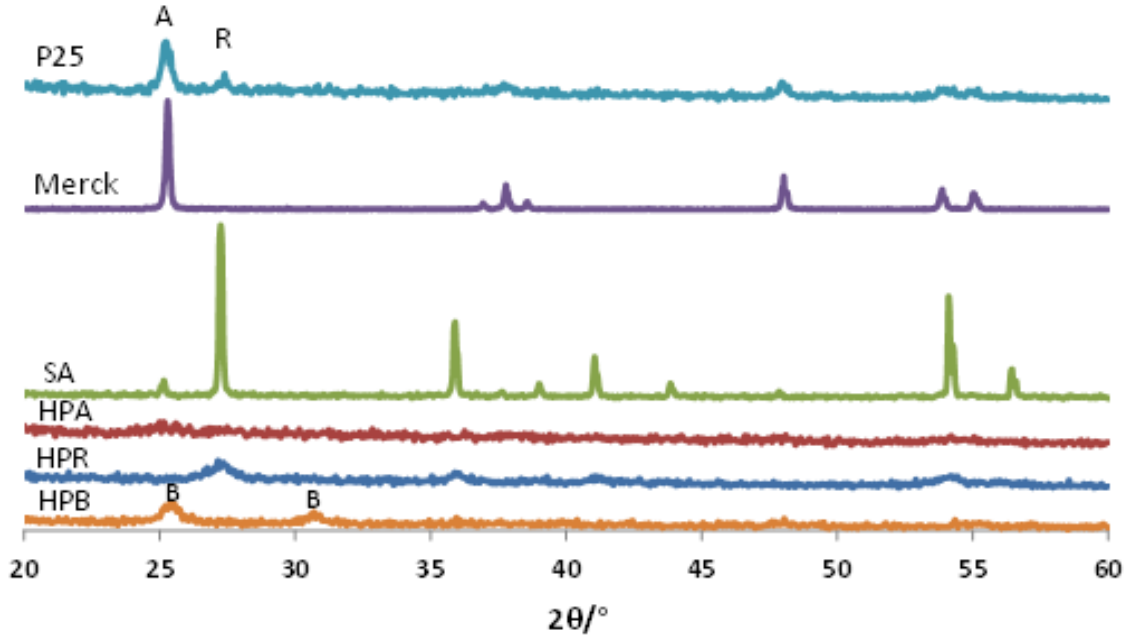
Şekil 4.6. Katkısız ve azot katkılı (2%) TiO₂ örnekleri ile MBA'nın UV (a) ve UV-GB (b) ışık kaynakları altında fotokatalitik yükseltgenmesinin deneysel sonuçları. MBA'nın başlangıç derişimi: 0,6 mM, katalizör miktarı: 0,6g/L, C/Co Derişimin başlangıç derişimine oranı.

4.2. Anataz, Rutil ve Brukit TiO₂ Nanopartikülleri Kullanarak 5-Hidroksimetil-2-Furaldehit'in 2,5-Furandikarbaldehide Seçici Fotokatalitik Yükseltgenmesi

Tez çalışmasının ikinci kısmında 5-(Hidroksimetil)-2-furaldehide (HMF), 2,5-furandikarbaldehide (FDC) sulu ortamda ve UV ışığı altında, sol-jel metoduyla sentezlenen HP anataz, rutil ve brukit TiO₂ katalizörleri ile seçici olarak yükseltgenmiştir. Ticari TiO₂ katalizörleri (Merck, Sigma-Aldrich ve Degussa P25) kıyaslama amaçlı kullanılmıştır. Sentezlenen HP ve ticari fotokatalizörler BET spesifik yüzey alanı, XRD, ESEM, TGA yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Ayrıca katalizörlerin kristallenme oranları da belirlenmiştir. Farklı özellikteki katalizörlerin fotokatalitik olarak HMF yükseltgenme aktiviteleri ve FDC oluşum seçicilikleri kıyaslanmış, aktif ve seçici HMF yükseltgenme için katalizörde olması gereken özellikler belirlenmiştir. Ayrıca sulu ortama boşluk tutucu olarak suya kıyasla eser miktarda eklenen metanolün, reaksiyon aktivitesine ve seçiciliğine etkisi gösterilmiştir (Yurdakal *et al.* 2013).

4.2.1. Katalizörlerin Karakterizasyonu

Şekil 4.7 HP ve ticari TiO₂ fotokatalizörlerinin XRD difraktogramlarını göstermektedir. TiO₂'nin 2θ=25,3°, 30,9°, 46,3° ve 55,8°'deki XRD difraktogram pikleri brukit faza aittir (Kesim 4.1.1'de anataz ve rutil fazların XRD difraktogram pikleri verilmiştir). HP katalizörleri HPA, HPR ve HPB sırasıyla sadece anataz, rutil ve brukit faza sahip olan katalizörlerin kodlarıdır. Buna karşın, ticari fotokatalizörlerden Degussa P25 (P25) anataz-rutil karşımına, Sigma-Aldrich (SA) sadece rutil ve Merck ise sadece anataz faz yapısına sahiptir. Ancak ticari katalizörlere ait pikler oldukça belirginken, HP olanlar geniş ve düşük şiddette olup, bu durum HP katalizörlerin düşük kristallenme oranlarına sahip olduklarına işaret eder.



Şekil 4.7. HP ve ticari TiO₂ katalizörlerin XRD difraktogramları.

TiO₂ katalizörlerine ait tüm karakterizasyon ve aktivite bilgileri Çizelge 4.5 de gösterilmiştir. Ticari katalizörlerin kristallenme oranları %74'ten yüksekken HP olanları %13'ten düşüktür. HP katalizörlerinin Scherrer denkleminden elde edilen parçacık boyutları, ticari olanlara göre daha küçüktür (3,6-10,9 nm'ye karşı 18-60 nm). HP anataz, rutil ve brukit TiO₂'lerin SEM fotoğrafları daha önce yayınlanmıştır (sırasıyla Palmisano et al. 2007b, Yurdakal et al. 2009, Bellardita et al. 2009). SEM ölçümlerinden elde edilen katalizörlerin aglomer boyutları HP örnekleri için 36-50 nm arasında iken ticari olanları 80-240 nm arasında, BET spesifik yüzey alanları ise HP örneklerinkiler 70-189 m²/g arasındayken ticari olanlarınkiler gayet düşük olup 2,5 - 50 m²/g arasındadır.

Çizelge 4.5. Katalizörlerin kristal fazı, kristallenme oranı, BET spesifik yüzey alanı (SSA), aglomer ve kristal boyutu ile bu katalizörlerin HMF'nin FDC'ye fotokatalitik yükseltgenmesine ait deney sonuçları^a.

Katalizör	Kristal Fazı ^[b]	Kristallenme Oranı [%]	SSA [m ² ·g ⁻¹]	Agglomer Boyutu [nm]	Kristal Boyutu [nm]	r ₀ ·10 ⁶ ^[c] [mM·m·h ⁻¹]	t _{1/2} ^[d] [h]	Seçicilik ^[e] [%]
SA	R	100	2,5	240	52	181	3,50	10,9
Merck	A	74	10	170	60	62	2,55	12,6
P25	A:R (80:20%)	90	50	80	26,5:18,2 (A:R)	28	1,15	12,0
HPB	B	–	70	50	10,9	8,2	2,60	21,0
HPR	R	13	105	36	6,8	2,2	13,0	25,0
HPA	A	2,9	189	45	3,6	2,4	3,95	22,5
HPA ^[f]	A	2,9	189	45	3,6	0,6 ^f	16,3 ^f	26 ^f

^aKatalizör miktarı: 0,2 g/L; HMF başlangıç derişimi: 0,5 mM.

^bA: anataz, R: rutil, B: brukit.

^cBaşlangıç reaksiyon hızı.

^d%50 HMF dönüşümü için fotokatalitik reaksiyon süresi.

^eSeçicilik = oluşan FDC molü/dönüşen HMF molü x 100 (%20 dönüşüm için).

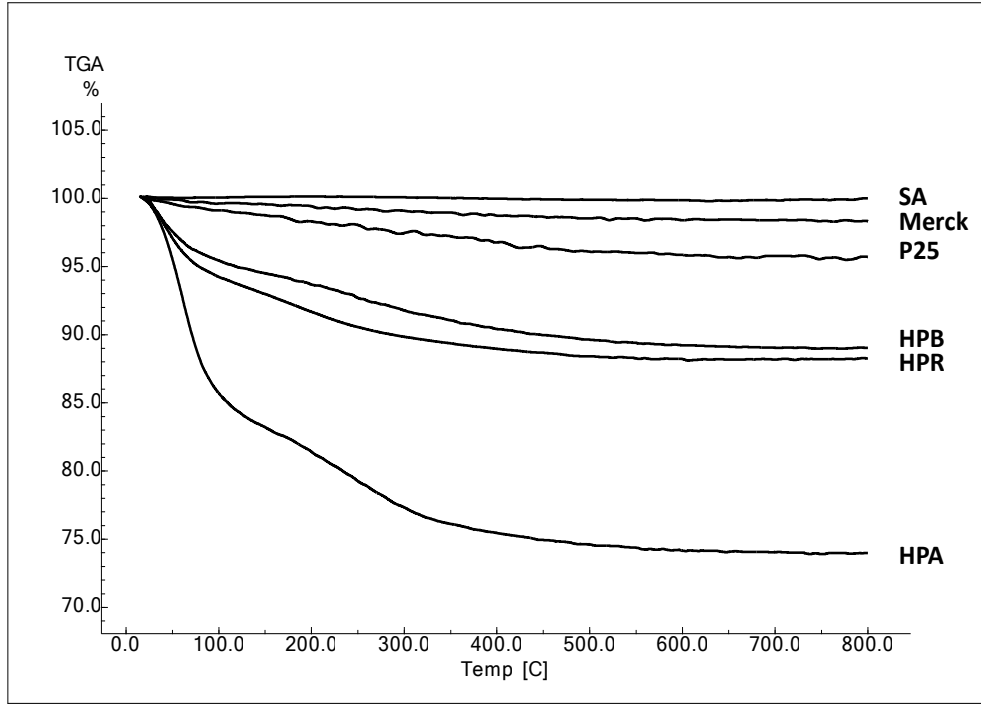
^f50 mM metanol varlığında yürütülen deneme.

Tüm örneklerin TGA sonuçları Şekil 4.8'de ve bu eğrilerden elde edilen H₂O_{fiziksel} OH_{zayıf}, OH_{güçlü} ve OH_{toplam} değerleri Çizelge 4.6'da gösterilmiştir. TGA analizi değerlendirmesine ait detaylı bilgi kısım 4.1.1'de açıklanmıştır. Katalizör yüzeyindeki fiziksel olarak adsorplanmış su değerleri HP katalizörleri için % 4,5-14,8 aralığında iken ticari katalizörlerde bu miktar çok düşük olup %0,02-0,97 arasındadır. Su, hidrofilik yüzeylere daha fazla adsorbe olacağından yalnız başına bu bilgi bile HP katalizörlerin ticari olanlardan çok daha hidrofilik olduğuna işaret eder. Bu farklılık OH_{zayıf} ve OH_{güçlü} değerleri, dolayısıyla OH_{toplam} değerinde de kendini göstermektedir. HP katalizörlerinin birim kütesinin OH_{toplam} değeri, ticari olanlardan yaklaşık 3-5 kat daha fazladır. Bu yüzden, HP katalizörleri ticari olanlardan daha hidrofiliktir. Ancak HPR ve HPB'nin hem H₂O_{fiziksel} ve hem de OH_{toplam} değerleri birbirine yakınken, HPA'nın bu değerleri her ikisinden de yaklaşık 2 kat daha yüksektir. Bu durum muhtemelen bu

katalizörün çok yüksek yüzey alanından kaynaklanır. Bu sebepten yani yüzey alanının çok düşük olmasından dolayı da SA'nın H_2O_{fiziksel} ve OH_{toplam} değerleri, diğer ticari katalizörlerden düşüktür. Son kolonda verilen ve birim katalizör yüzeyindeki hidrofilikliğı gösteren oran (OH_{toplam}/BET), gerek HP ve gerekse ticari katalizörler için çok farklı değildir. O halde HP katalizörlerimiz, birim yüzey için benzer hidroksil grup yüzdesi içerse de birim kütle için çok daha fazla hidroksil grup içerir. Çalışmanın bu kısmında da tüm fotokatalitik deneyler için aynı miktar katalizör kullanıldığına göre, HP katalizörleri ile olan deneylerde organik moleküllerin daha fazla sayıda hidroksil grubu ile etkileşmesi beklenir. Ayrıca sıcaklık artışı ile sadece katalizörün yüzey alanı azalmaz, kristallenme oranı (dolayısıyla kristal boyutu) ve parçacık boyutu büyümesi gerçekleşir. Ticari katalizörler de yüksek sıcaklıkta hazırlandıkları için, bu katalizörlerin kristallenme oranı, kristal ve parçacık boyutları, HP'lerinkinden daha yüksektir. Bunlara ilaveten Çizelge 4.5 ve 4.6'daki veriler birlikte incelendiğinde H_2O_{fiziksel} ve OH_{toplam} değerleri ile BET spesifik yüzey alanları arasında orantılı bir ilişki mevcutken, BET spesifik yüzey alanı ile kristallenme oranı, aglomer boyutları, kristal boyutları arasında ters bir orantı olduğu sonucuna varılır.

Çizelge 4.6. TiO_2 katalizörlerin TGA analizlerinden belirlenen katalizör yüzeyindeki fiziksel olarak adsorplanmış su ve OH gruplarının kütlece yüzde değerleri.

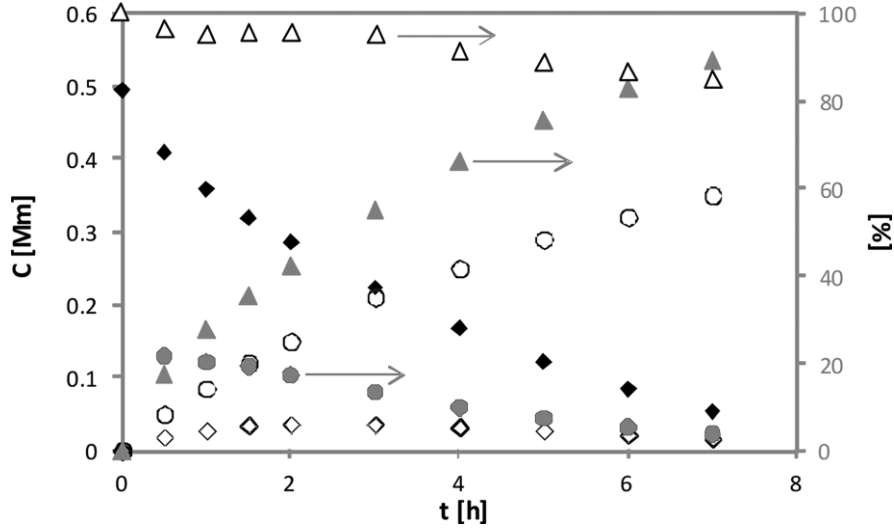
Katalizör	H_2O_{fiziksel} [30-120 °C] (%)	$OH_{\text{zayıf}}$ [120-300 °C] (%)	$OH_{\text{güçlü}}$ [300-600 °C] (%)	OH_{toplam} [120-600 °C] (%)	OH_{toplam}/BET x100 (%g·m ⁻²)
SA	0,016	0,000	0,220	0,220	8,800
Merck	0,421	0,557	0,693	1,250	12,500
P25	0,972	1,045	1,239	2,284	4,568
HPB	4,511	3,194	2,579	5,773	8,247
HPR	5,627	3,869	1,626	5,495	5,233
HPA	14,820	7,102	3,215	10,317	5,459



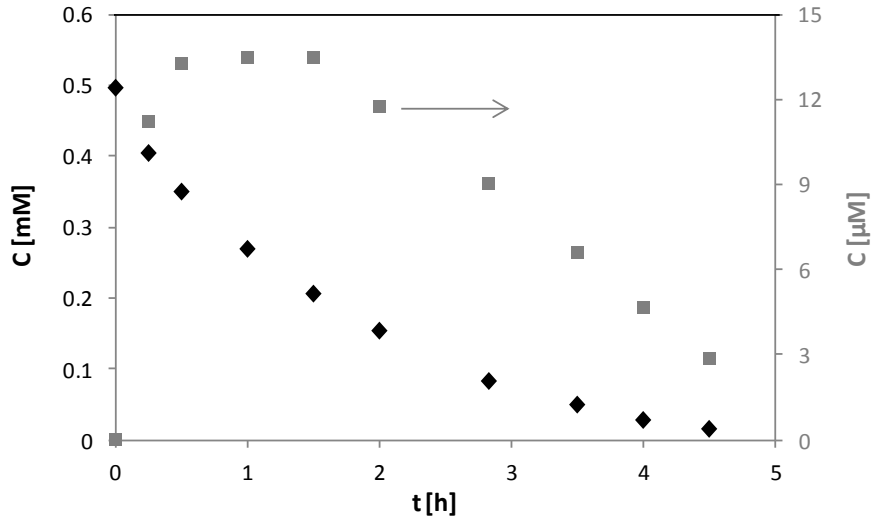
Şekil 4.8. SA, Merck, P25, HPB, HPR ve HPA katalizörlerinin TGA eğrileri

4.2.2. Fotoaktivite

HMF'nin HPB ve P25 katalizörleri ile fotokatalitik olarak yükseltgenmesine ait grafikler sırasıyla Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'de gösterilmiştir. Bu grafiklerde HMF ve onun ana ürünü FDC derişim değerlerinin zamanla değişimi verilmiştir. Şekil 4.9'da ayrıca HMF'nin 'dönüşümü', 'normalize edilmiş CO₂' ve 'karbon dengesi' değerleri de gösterilmiştir. HPB katalizörü ile olan reaksiyonda FDC miktarı %50 dönüşüm anında en yüksek derişim değerine ulaşmış ve daha sonra FDC'nin tekrar yükseltgenmesinden dolayı, FDC sürekli olarak azalmıştır. FDC'nin azalma hızı HPB'de azken, P25 varlığında Şekil 4.10'de görüldüğü gibi çok daha hızlıdır.



Şekil 4.9. HMF'nin HPB (0,2 g/L) katalizörü ile fotokatalitik yükseltgenme reaksiyonuna ait deneysel sonuçlar. Semboller: HMF (◆), FDC (◇) ve CO₂(○) derişimleri. Karbon dengesi (Δ) seçicilik (●) ve dönüşüm (▲) değerleri yüzde olarak sağ ordinatta verilmiştir.



Şekil 4.10. HMF'nin P25 (0,2 g/L) katalizörü ile fotokatalitik yükseltgenme reaksiyonuna ait deneysel sonuçlar. Semboller: HMF (◆) ve FDC (■) derişimleri. FDC derişimi değerleri sağ ordinatta verilmiştir.

Bunun yanında dikkate değer miktarda FDC elde edebilmek için deneysel kısımda açıklandığı gibi yüksek derişimdeki HMF (6 mM) ile bir fotokatalitik deney daha yapılmıştır. Kolon kromatografisi ile saflaştırılan FDC'nin ¹H NMR analizi pikleri şöyledir: δ: 9,87 ppm (2H, s, COH) ve 7,34 ppm (2H, s, Ar-H). Bu pikler FDC standardımınki ile aynıdır (Ek 5-6). NMR spektrumundaki diğer pikler çözücü nedeniyledir. FDC'nin FT-IR spektrumu, bu molekülün 3110, 2980, 2840, 1676, 1413, 1270 ve 1240 cm⁻¹ deki karakteristik pikleri ile örtüşmektedir.

Bir diğerk fotokatalitik deney de, HMF'nin ana ürünü olan FDC'nin HPA ve P25 katalizörleri ile fotokatalitik yükseltgenmesi, aynı deneysel koşullarda, gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar FDC oksidasyonunun HMF'den daha yavaş olduğunu göstermiştir. Buna karşın bu sonuç FDC'nin tekrar yükseltgenmesinin seçiciliğindüşmesinden sorumlu olduğunu kanıtlamıştır. Bu etki HP katalizörlerinde daha düşük bulunmuştur. Çizelge 4.5'de verilen $t_{1/2}$ değerleri, HMF'nin %50 dönüşümünün gerçekleştiği durum için verilmiştir. Seçicilik değerleri ise %20 dönüşümde oluşan FDC'nin molünün, dönüşen HMF'ninkine oranından hesaplanmıştır. Reaksiyon başlangıç hızları (r_0) ise aşağıdaki formülden hesaplanmıştır.

$$r_0 = -\frac{1}{S} \left(\frac{dN}{dt} \right)_0 = -\frac{V}{S} \left(\frac{dC}{dt} \right)_0$$

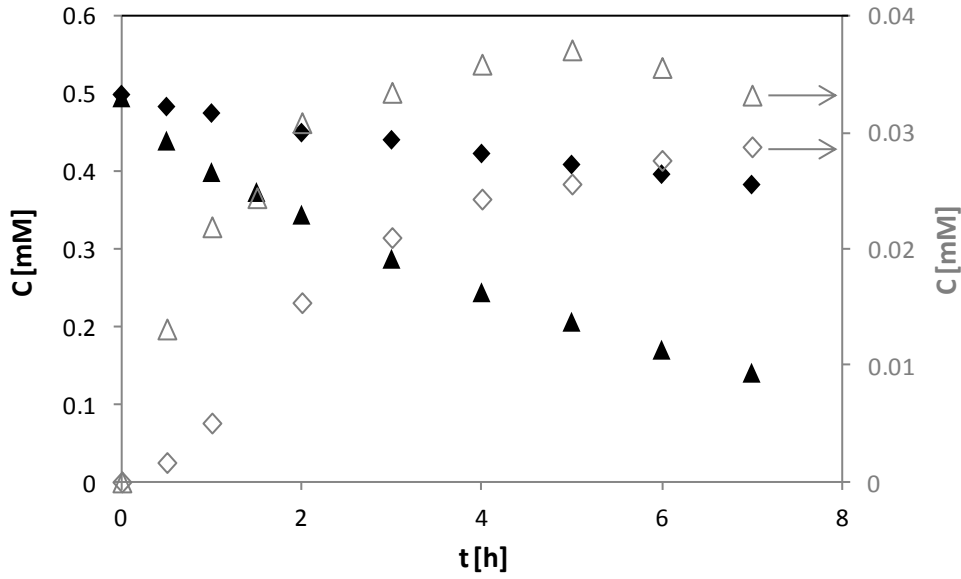
Burada N; HMF molünü, t; radyasyon zamanını, S; spesifik yüzey alanını, V; süspansiyon hacmini ve C; HMF derişimini simgelemektedir. Burada r_0 değeri katalizörün yüzey alanından bağımsızdır ve bu yüzden katalizör yüzeylerini kıyaslamak için güvenilir bir değerdir.

Ticari katalizörlerin başlangıç reaksiyon hızları HP katalizörlerinden çok daha hızlıdır. Buna karşın HP katalizörleri ticari katalizörlerinden yaklaşık iki kat daha fazla FDC oluşumu için seçicilik göstermişlerdir (%21-25'e karşı % 10,9-12,6). Bu sonuçlar kristallenme oranının artmasıyla fotoaktivitenin de arttığını gösterir. Buna karşın, seçici yükseltgenmenin amorf oranı yüksek katalizörlerde öne çıktığını, bu durumun da HP örneklerindeki hidrofilik yüzey sayesinde olduğu görülmektedir.

HP örneklerin aktiviteleri incelendiğinde, genellikle spesifik fotoaktivite farklı kristaliniteadaki örneklerle ilişkilendirilemez. Yakın zamanlarda anataz kristalleri yüzeyindeki su yükseltgenmesinin incelenmesinde, fotoaktivitenin anataz yapının yüzeyi ile değil (Li *et al.* 2010), anataz nanoparçacıkların morfolojik ve elektronik yapısı ile ilişkili olduğu belirlenmiştir (Li *et al.* 2011). Kendi durumumuzda, katalizör hazırlama koşulumuzdan dolayı HP örneklerimiz ağırlıklı olarak amorf yapıdadır (bkz Çizelge 4.5) ve hayli kusurlu kristal içerir. Yüksek yüzey alanlı katalizörler, daha fazla reaktantın adsorbe ve desorbe olmasına imkan vermesinden dolayı fotokatalitik

aktiviteyi arttırır. Buna karşın e^-/h^+ tekrar birleşmesinin etkili olduğu katalizörün kusurlu kısımları bulunmaktadır ve bu kısımların yoğunluğu hem kristallenme oranına hem de spesifik yüzey alanına bağlıdır. Böylece yüksek yüzey alanı ve düşük kristalliniteye sahip olan HP örneklerinde yüksek elektron-boşluk tekrar birleşme hızı ve dolayısıyla kötü fotokatalitik aktivite görülür. Sonuçta Çizelge 4.5'deki veriler incelendiğinde kristallenme oranı, seçicilik ve başlangıç reaksiyon hızları arasında sıkı bir ilişki olduğu görülür: kristallenme oranının düşmesi hem seçiciliği arttırır hem de reaksiyon hızını düşürür.

FDC seçiciliğini arttırmak amacıyla boşluk tutucu (hole-trap) olarak bir alifatik alkol de HMF substratı ile HPA katalizörünün olduğu deney süspansiyonuna eklenerek ek bir fotokatalitik deney gerçekleştirilmiştir. Bu süspansiyonda suya göre düşük miktarda metanol (50 mM) eklenerek elde edilen deneysel sonuçlar Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Metanol varlığında fotoreaktivitede oldukça fazla düşme gözlenirken, seçicilik değerinde aynı denemenin metanol eklenmeden yürütülenine göre küçük bir artış gözlenmiştir (%22,5'e karşı %26) (Çizelge 4.5). Sonuçlar göstermektedir ki, metanol etkin boşluk tutucu olarak davranarak reaksiyon hızını düşürmektedir, ancak bu etki mineralizasyon boyutunda daha fazla olduğu için, dolaylı olarak seçiciliği arttırmaktadır.

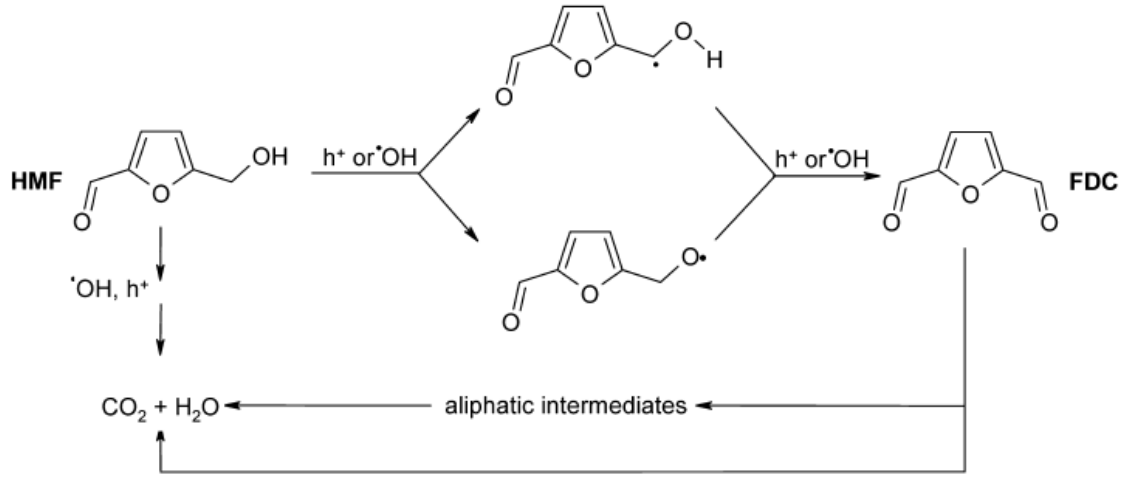


Şekil 4.11. HMF'nin HPA (0,2 g/L) katalizörü ile metanol varlığında ve yokluğunda fotokatalitik yükseltgenme reaksiyonuna ait deneysel sonuçlar. Semboller: Metanol varlığında HMF (◆) ve FDC (◇) derişimleri. Metanol yokluğunda HMF (▲) ve FDC (Δ) derişimleri. FDC derişimi değerleri sağ ordinatta verilmiştir.

Fotokatalitik sonuçlara göre, %50 dönüşüm değerine kadar HMF'nin yükseltgenmesinde FDC ve CO₂'den başka ara ürün belirlenmemiş ve % 95 karbon dengesi değeri belirlenmiştir. Her ne kadar heterojen fotokatalizde seçici yükseltgenme reaksiyonlarının mekanizması basit değilse de (Li *et al.* 2013) TiO₂ süspansiyonunda HMF fotokatalitik yükseltgenmesi reaksiyonun sonuçları reaksiyonun başlangıcından beri geçerli olan iki paralel reaksiyon yolunun geçerli olduğunu hipoteze etmemize izin verir. Birincisi FDC'ye seçici yükseltgenme; bu durumda HMF'nin yükseltgenme ürünü FDC oluşup sıvı faza geçer ve kuşkusuz tekrar yükseltgenerek mineralize olmak üzere HMF ile tekrar yarış haline girer. İkincisi ise HMF'nin sıvı faza desorbe olamayarak CO₂ ve suya kadar mineralizasyonudur (Yurdakal *et al.* 2008 ve Palmisano *et al.* 2011). Bu iki reaksiyon yolu katalizör yüzeyinde iki farklı bölge olduğunu gösterir. HP katalizörlerinin kristallenmiş katalizörlerden daha fazla seçicilik göstermesi, amorf oranı yüksek TiO₂ daha fazla seçici yükseltgenme bölgelerinin olduğuna işaret eder.

Şema 4.1 HMF'nin katalizör yüzeyine adsorpsiyonu ile başlayan fotokatalitik sürecin seçici yükseltgenme veya mineralizasyon olmak üzere iki fotokatalitik yükseltgenme yoluna ait mekanizmasını göstermektedir. HMF'nin adsorbe olup, hiçbir ara ürününün desorbe olmadan mineralize olmasına ait yol da bu Şema'da gösterilmiştir. HMF'den

FDC oluşumuna ait ilk reaksiyon basamağı alkolik gruptan boşluk (h^+) veya hidroksil radikalinin elektron koparmasıdır. Bu hız belirleyen basamağı takiben aynı işlemin tekrarı ile CHO grubu oluşur. O_2 de ayrıca su ile tepkimeye girerek diğer radikalleri (örneğin HO_2 radikalleri) oluşturur.



Şema 4.1. HMF'nin katalizör yüzeyine adsorpsiyonu ile başlayan fotokatalitik sürecin seçici yükseltgenme veya mineralizasyon olmak üzere iki fotokatalitik yükseltgenme yoluna ait mekanizmasını göstermektedir

Dikkate değer bir diğer nokta, 5 üyeli HMF halkası, 6 üyeli aromatik halkalılardan daha az dayanıklı olduğu için, daha kolay halka kırılmasına uğrayarak bozunur ve benzil alkollerin fotokatalitik yükseltgenmelerinde rastlanan hidroksillenmiş türevlerinin oluşumu gözlenmez (Bellardita *et al.* 2012). Bu yüzden hidroksillenmiş HMF türevlerine rastlanmamıştır.

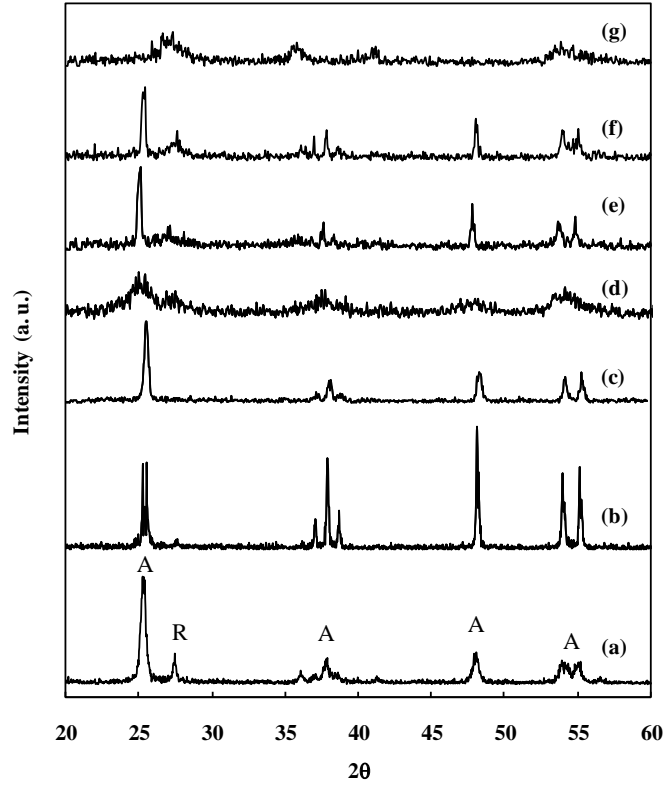
4.3. Laboratuvar Sentezi (HP) ve Ticari TiO₂ Katalizörler ile 4-Metoksibenzil Alkol (MBA) ve Vanil Alkolün (VA) Aldehitlerine Fotokatalitik Sentezi Üzerine pH Etkisi

Tez çalışmasının bu son kısmında ticari ve HP fotokatalizörler ile MBA ve vanil alkol'ün (VA) aldehitlerine fotokatalitik yükseltgenmesine pH'ın etkisi incelenmiştir. Sentezlenen HP ve ticari fotokatalizörler BET spesifik yüzey alanı, XRD ve ESEM yöntemleri ile karakterize edilmiştir. pH 1 ile 13 değerleri arasında kullanılan tüm katalizörlerin hem fotokatalitik olarak MBA ve VA dönüşüm aktiviteleri hem de ürün seçicilikleri incelenmiş ve tüm farklı yapıdaki katalizörler ile bu iki molekülün farklı pH'lardaki davranışlarına dair yeni ve beklenmedik bulgular elde edilmiştir.

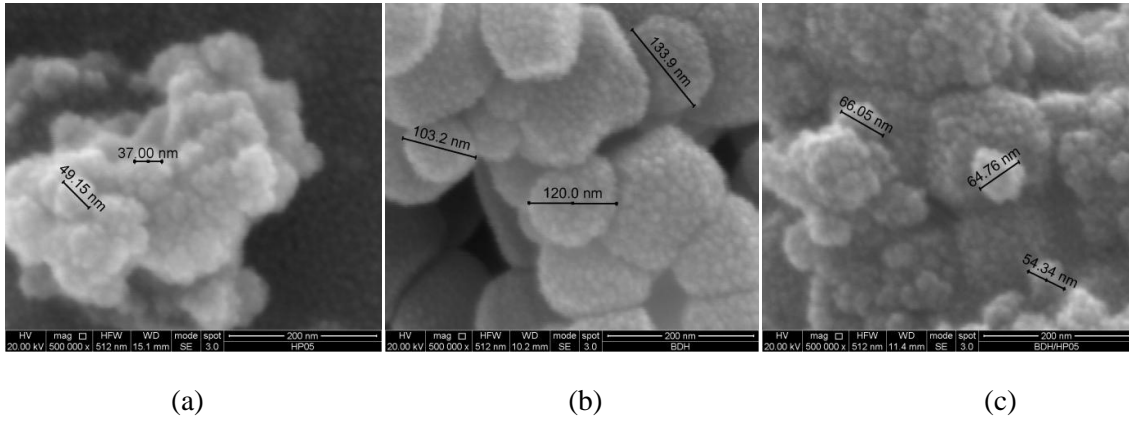
4.3.1 Katalizörlerin Karakterizasyonu

Tüm katalizörlerin XRD difraktogramları Şekil 4.12. de verilmiştir. Çizelge 4.7 tüm kullanılan fotokatalizörlerin temel özelliklerini göstermektedir. Ticari Merck ve BDH saf anataz fazlı, Degussa P25 ise yaklaşık %80 anataz ve %20 rutil fazlıdır. HP katalizörlerinden HP0,5 anataz ve HP0 ise rutil fazından oluşur. Tüm örneklerin Scherrer denkleminde belirlenen ortalama kristal çapları 60 nm'nin altında bulunmuş ve en düşük değerler HP örneklerine aittir. Ticari katalizörlerin kristallenme oranları yüksek iken, HP0 ve HP0,5 düşük sıcaklıkta hazırlanmaları dolayısıyla, kristallenme oranları oldukça düşüktür. BDH-HP0,5 kompozit örneği ise kendisini oluşturan iki saf bileşenin arasında bir kristallenme oranı gösterir. Bu kompozitin 573K'de yakılması ile elde edilen BDH-HP0,5-573'nin XRD difraktogramındaki piklerinin keskinliğinde ve şiddetinde güçlü bir artış oluşmamıştır. HP örneklerinin BET spesifik yüzey alanları ise ticari olanlardan daha yüksek, ancak kristal çapları ticarilerden daha küçüktür. Ticari örneklerin düşük yüzey alanları bu katalizörlerdeki SEM fotoğraflarından (Şekil 4.13) görüldüğü gibi güçlü parçacık aglomerizasyonları nedeniyledir.

Şekil 4.13 BDH, HP0,5 ve bu iki bileşenin kompositi olan BDH-HP0,5'nin SEM fotoğraflarını gösterir. HP0,5'in parçacık aglomeri BDH'inkilerin yaklaşık 1/3'ü kadardır, buna karşın BDH-HP0,5 kompositi, BDH vücudu üzerinde HP0,5 parçacıkları ile oluştuğu için, bu kompozit HP0,5'den daha büyük aglomerler oluşturmuştur.



Şekil 4.12. Örneklerin XRD difraktogramları: (a) P25; (b) Merck; (c) BDH; (d) HP0,5; (e) BDH-HP0,5; (f) BDH-HP0,5-573; (g) HP0.



Şekil 4.13. (a) HP0,5; (b) BDH ve (c) BDH-HP0,5'nin SEM fotoğrafları

Çizelge 4.7. Fotokatalizörlerin kristal fazları (A: anataz; R: rutile), kristallenme oranları, BET spesifik alanları (SSA), aglomer ve kristal boyutları.

Katalizör	kristal fazı	kristallenme oranı (%)	SSA ($m^2 g^{-1}$)	aglomer boyutu (nm)	kristal boyut (nm)
HP0	R+A	eser	115		9
HP0.5	A+R	10	155	42	5
BDH	A	56	9	120	35
Merck	A	74	10	170	60
Degussa P25	A+R	90	50	75	29
BDH-HP0.5	A+R	16 (A) 2 (R)	52	60	36 (A)
BDH-HP0.5-573	A+R	22 (A) 4 (R)	44		35 (A)

4.3.2. Fotoaktivite

MBA ve VA yükseltgenmeleri alkol derişimleri ile ana reaksiyon ürünleri olan aldehit (MBA için PAA, VA için VAN) ve CO₂ derişimlerinin ölçümlerinin takibi ile incelenmiştir. Mineralizasyon derecesini veren CO₂ derişimi hiç bir organik uçucu türün olmadığı varsayımı ile TOC sonuçlarından bulunmuştur.

Katalizörün kullanılmadığı farklı pH'lardaki homojen deneylerde tüm heterojen deneylere kıyasla ihmal edilebilir bir aktivite görülmüştür (3 saat radyasyon sonunda sadece 8% dönüşüm). Benzer sonuçlar fotokatalitik aktivitesi olmayan SiO₂ parçacıkları varlığında da elde edilmiştir (Çizelge 4.8).

Farklı pH değerlerindeki (1-13) MBA ve VA için fotokatalitik sonuçlar sırasıyla Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9 de verilmiştir. %15 ve %50 MBA dönüşümü değerleri için seçicilik değerleri incelendiğinde oldukça asidik koşullarda (pH=1 ve pH=2) yüksek değerler görülürken, pH 5 ile 13 aralığında hem HP ve hem de ticari katalizörler için çok düşük seçicilik değerleri belirlenmiştir (%13-36).

%50 MBA dönüşümü için %100 değeri en kötü kristallenme oranına sahip olan HP0 ile elde edilmiştir (Çizelge 4.8). Aynı durum için %100 dönüşüm olduğunda bile seçicilik yüksek kalabilmiştir (%78). İlginçtir ki, HP0'ın kullanıldığı durumda pH'ın MBA başlangıç reaksiyon hızına etkisi çok yüksektir; pH 13'den 1'e gelirken 0,044 mM sa⁻¹ den 0,604 mM sa⁻¹ a değişmektedir.

Degussa P25 ve HP0,5 en yüksek MBA azalma hızlarına pH=1 koşullarında sahip olup, bu katalizörler tüm katalizörler içinde ve tüm koşullarda diğer katalizörlerden daha aktiftir. Bu katalizörler ile bir saat içinde tüm alkol yükseltgenir. Ayrıca pH=1 değerindeki deneylerin seçicilik değerleri analiz edildiğinde en düşük değer HP0,5 katalizörü için, muhtemelen onun çok yüksek reaksiyon hızı nedeniyle elde edilmiştir (Çizelge 4.8)

Dikkat çekici bir nokta, HP katalizörleri için pH'ın azalması hem aktivitenin hem de PAA seçiciliğinin artmasına neden olmuştur (Şekil 4.14), buna karşın Degussa P25 hariç, ticari katalizörler için yüksek pH'larda aktivite artmıştır (Şekil 4.15). İlk etki sadece pH değişikliğinin aktiviteyi değiştirmeden seçiciliği arttırması nedeniyle oldukça ilginçtir. Bu bulgu pH'ın hem katalizör yüzeyini modifiye etmesi ve alkol ile aldehit arasında asit-baz dengesi ile ilintili olabilir. Ticari Merck ve BDH'nın varlığında, pH'ın düşmesi ile seçicilik artarken aynı zamanda aktivitenin azalması nedeniyle diğer katalizörlerinkinden biraz farklıdır.

Çizelge 4.8. Farklı pH değerlerinde fotokatalitik MBA yükseltgenmesi sonuçları. Başlangıç MBA derişimi: 0,5 mM, katalizör miktarı: 0,4 g L⁻¹. Seçicilik sonuçları %15 ve %50 dönüşüm değerleri için hesaplanmıştır. Dönüşüm değerleri 3 saat radyasyon zamanı için verilmiştir. pH değerleri NaOH ve HCl çözeltileri ile ayarlanmıştır.

pH	Katalizör	15 % Dönüşüm için Seçicilik (%)	50 % Dönüşüm için Seçicilik (%)	3 saat Radyasyo n için Dönüşüm (%)	Başlangıç Reaksiyon Hızı (mM sa ⁻¹)
1	-	10	-	7	
1	SiO ₂	63	-	8	
1	BDH	90	84	97	0,161
2	BDH	97	78	92	0,209
5	BDH	40	18	65	0,217
10	BDH	31	17	71	0,453
13	BDH	33	27	83	0,994
1	HP0	100	100	100	0,604
2	HP0	95	90	85	0,413
5	HP0	78	-	12	0,050
13	HP0	55	-	11	0,044
1	Merck	80	78	100	0,108
2	Merck	85	75	75	0,302
5	Merck	20	13	57	0,239
13	Merck	33	22	86	1,152
1	Degussa P25	81	88	100	1,372
5	Degussa P25	30	12	70	0,746
13	Degussa P25	42	30	88	0,816
1	HP0.5	60	57	100	1,220
5	HP0.5	39	29	36	0,128
13	HP0.5	40	36	43	0,104
1	BDH-HP0.5	81	81	100	0,519
5	BDH-HP0.5	30	23	38	0,148
13	BDH-HP0.5	42	30	31	0,234
1	BDH-HP0.5-573	90	87	100	0,456
5	BDH-HP0.5-573	24	20	44	0,415
13	BDH-HP0.5-573	39	25	77	0,645

Farklı asit kaynakları ve iyonlarla ayarlanan pH'ın MBA yükseltgenmesine etkisi incelenmiş ve Çizelge 4.9'da gösterilmiştir. HCl ile ayarlanan pH=1 değerinde MBA'nın PAA'ya yükseltgenmesi hem aktivite ve hem de seçicilik babında en iyi sonucu vermiştir. Katalizörün olmadığı durumda ve pH=1 değerinde ise oldukça düşük

aktivite ve seçicilik değeri bulunmuştur. Çizelge 4.8’de verilen deneyler haricindeki tüm deneylerde HCl ve NaOH ile pH ayarlaması yapılmıştır. H₂SO₄ ile orta düzeyde aktivite ve seçicilik sonuçları elde edilirken en kötü sonuçlar H₃PO₄ varlığında elde edilmiştir. Bu durumda pH değil de, klor iyonlarının seçiciliğe ve aktiviteye olumlu etkisinin olup olmadığı düşünülmüş ve bu amaçla başka bir deneyde alkol ve katalizör ile birlikte NaCl kullanılmıştır. Bu durumda ise en kötü sonuç bulunmuş ve bu olumlu etkinin sadece bir TiO₂ katalizörünün olduğu durumda klor iyonları ile birlikte pH’ın yani hidrojen iyonlarının birlikte sebep olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Çizelge 4.9. Farklı asit kaynakları ve iyonlarla ayarlanan pH’ın MBA yükseltgenmesine etkisi. Başlangıç MBA: 0,5 mM, katalizör miktarı: 0,4 g L⁻¹. Seçicilik değerleri %15 ve %50 dönüşüm değerleri için hesaplanmıştır. Dönüşüm değerleri 3 saat radyasyon zamanı için verilmiştir.

pH	Katalizör	Asit veya tuz	15 % dönüşüm için seçicilik (%)	50 % dönüşüm için seçicilik (%)	3 saat radyasyon için dönüşüm (%)
1	-	HCl	10	-	7
1	BDH	HCl	90	84	97
1	BDH	H ₂ SO ₄	55	35	43
1	BDH	H ₃ PO ₄	45	28	34
5	BDH	-	40	18	65
5	BDH	NaCl	22	15	59

HP katalizörlerin orta pH’larda düşük aktivite göstermesi gibi bir beklenmedik sonuç, bu HP katalizörlerinin düşük kristallenme oranına sahip olmaları ile açıklanabilir. Buna karşın, kristallenmiş örneklerin yüksek pH’larda yüksek aktivite göstermesi, bu koşullarda yoğun olan hidroksil anyonlarının hidroksil radikallerine dönüşmesi nedeniyledir. Bunun yanında, bazik koşulda katalizör aglomerizasyonunun güçlü olduğu bilinmektedir (Yurdakal *et al.* 2007). Bu son bulgu aktif yüzey bölgelerinin azalması nedeniyle MBA yükseltgenmesini olumsuz etkiler. Bu yüzden aktivite hidroksil radikal derişimi ile katalizör aglomerizasyon derecesine birlikte bağlıdır. Bu iki etki ve kullanılan deney koşullarının birlikte dikkate alınmasıyla bazik koşullarda

aglomerizasyonun amorf karakterdeki katalizörlerde ve Degussa P25'te baskın olduğu sonucunu çıkarabiliriz. Böylece HP örnekleri orta ve bazik koşullarda oldukça düşük MBA yükseltgenme hızları göstermişlerdir. Örnek olarak HP0 katalizörü pH=5 ve pH=13 değerlerinde sırasıyla 2 saat ve 3 saat için sadece %10 dönüşüm göstermiştir.

HP katalizörleri amorf yüzeylerinin yüksek hidroksil grup yoğunlukları nedeniyle bazik pH'larda kolayca aglomerize olurlar. Bir başka deyişle HP katalizörleri varlığında çok düşük pH'larda iyi dağılmış süspansiyonlar ve bunun sonucunda yüksek aktiviteler elde edilir (Yurdakal *et al.* 2007).

BDH üzerinde hazırlanan HP0,5'in MBA yükseltgenmesine seçicilik ve aktivitedeki etkisini anlamak için BDH-HP0,5 ve BDH-HP0,5-573 hazırlandı. Amorf katalizörlerinkine (HP0 ve HP0,5) benzer şekilde, BDH-HP0,5 ile yapılan deneylerin sonuçlarına göre pH'ın düşmesiyle aktivite ve PAA seçiciliği artmıştır (Çizelge 4.8). Bu durum içindeki BDH katalizörünün pH ile aktivite arasındaki ilişkiye etkisinin olmadığını göstermektedir. Bununla birlikte BDH-HP0,5'in aktivite sonuçları HP0,5 ile BDH'in aktivite sonuçları arasında, buna karşın pH=1'deki seçicilik davranışı BDH ile elde edileninkine çok benzerdir. BDH-HP0,5-573'in performansının ise BDH'in performansı ile hem seçicilik ve hem de aktivite için kıyaslanabilmesi her iki katalizörün de yüksek kristallenme oranlarına sahip olmaları ile açıklanabilir.

PAA'nın bazik deney koşullarındaki düşük seçiciliğini anlamak için substrat olarak kullanılan PAA'nın pH=1 ve pH=13 değerlerinde fotokatalitik yükseltgenmeleri gerçekleştirilmiş ve deney sonuçları Çizelge 4.10'da verilmiştir. PAA, onun asit türevi olan p-metoksibenzoik asite eser miktarda yükseltgenirken, alifatik türler ile CO₂ ve suya dönüşmüştür. Deney sonuçları ilginçtir; pH=1'de ve BDH'nin kullanıldığı heterojen deney koşullarındaki başlangıç reaksiyon hızı pH=13'tekinden yaklaşık 24 kez daha yavaştır. Böylece pH=1'deki MBA yükseltgenmesi sırasında oluşan PAA'nın bu koşullarda çok yavaş tekrar yükseltgenmesi, seçiciliğin yüksek olmasına neden olmaktadır. Ayrıca homojen deney koşullarında ve pH=13'te yürütülen deneylerde PAA'nın başlangıç reaksiyon hızı onun heterojen deney koşullarında ancak pH=1'deki deney koşullarından sadece 2,5 kat daha yavaştır.

Çizelge 4.10. Farklı pH ortamlarında PAA ve VAN yükseltgenmesinin fotokatalitik sonuçları. PAA ve VAN başlangıç derişimi: 0,5 mM; katalizör miktarı: 0,4 g·L⁻¹. Dönüşüm değerleri 2 saat radyasyon zamanına göre hesaplanmıştır

pH	Katalizör	Substrat	Dönüşüm (%)
1	BDH	PAA	20
1	Homojen	PAA	-
13	BDH	PAA	81
13	Homojen	PAA	21
1	BDH	VAN	44
1	Homojen	VAN	21
13	BDH	VAN	23
13	Homojen	VAN	-

VA yükseltgenmesi MBA yükseltgenmesinden farklıdır (Çizelge 4.11). VA aktivitesi ve VAN seçiciliği genellikle MBA yükseltgenmesi sonuçlarından daha düşüktür. Bu yüzden bu çalışmada VAN seçiciliği değerleri %15 VA yükseltgenmesine göre hesaplanmıştır. Çizelge 4.8'deki MBA'nın ayrıca %15 dönüşüm değerlerindeki seçicilik değerlerinin verilmesi, bu iki molekülün kıyaslanabilmesi içindir.

%15 dönüşüm değeri için en yüksek VAN seçiciliği %39 iken, PAA seçiciliği %100, ayrıca en yüksek başlangıç reaksiyon hızı VA için 0,678 mM sa⁻¹ iken MBA için 1,22 mM sa⁻¹'dir (Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.11). VA'nın önemli bir miktarının mineralizasyona uğraması, bu molekülün meta pozisyonunda bir grup içermesi (Yurdakal ve Augugliaro 2012) ve aromatik halkasındaki 3 farklı süstitüye grubun katalizör yüzeyine güçlü foto-adsorpsiyonuna ve bunun sonucunda da ortamdaki hidroksil radikallerinin VA'nın aromatik halkasına saldırısına kolayca imkan vermesi nedeniyledir

Çizelge 4.11 Farklı pH değerlerinde fotokatalitik VA yükseltgenmesi sonuçları. Başlangıç VA derişimi: 0,5 mM, katalizör miktarı: 0,4 g L⁻¹. Seçicilik değerleri sırasıyla %15 ve 3 saat radyasyon değerleri için hesaplanmıştır. pH değerleri NaOH ve HCl çözeltileri ile ayarlanmıştır.

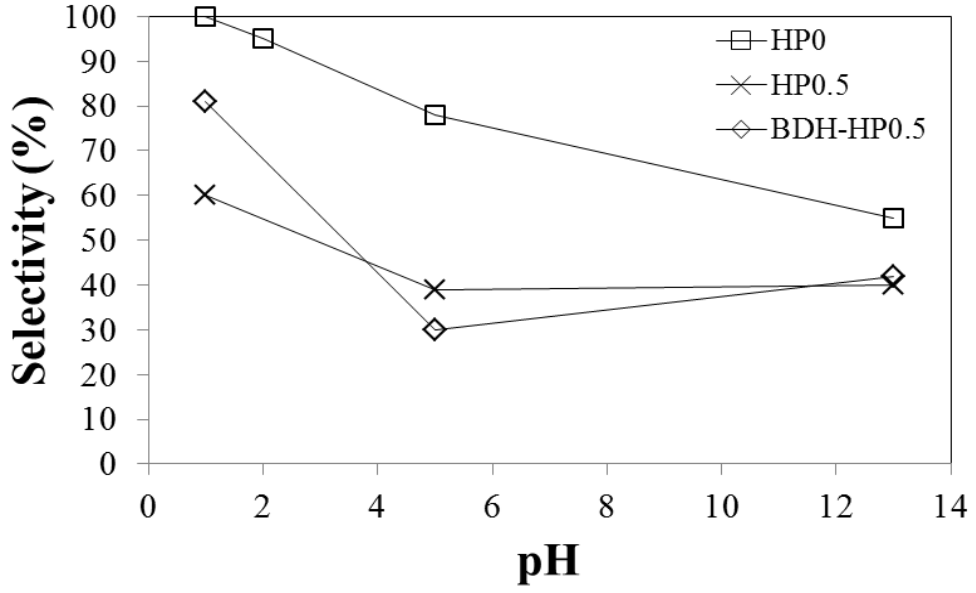
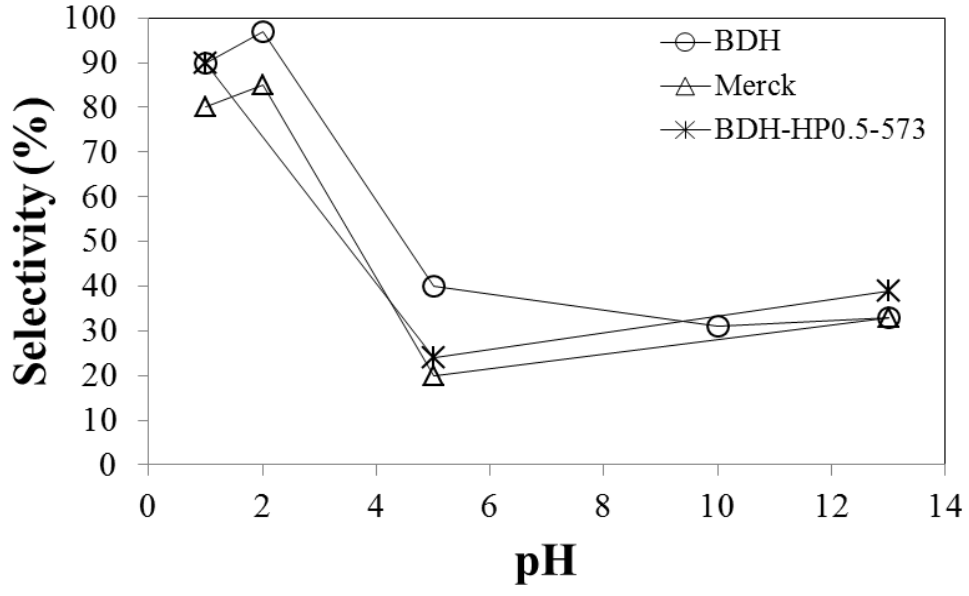
pH	Katalizör	Seçicilik (%)	Dönüşüm (%)	Başlangıç reaksiyon hızı (mM sa ⁻¹)
1	BDH	4,4	12	0,094
5	BDH	12	65	0,230
10	BDH	28	40	0,477
13	BDH	35	69	0,678
1	HP0	3,7	27	0,131
5	HP0	10	34	0,363
13	HP0	14	18	0,212
1	Merck	5,5	13	0,098
5	Merck	12	60	0,137
13	Merck	39	58	0,350
1	HP0.5	6,0	33	0,335
5	HP0.5	15	37	0,212
13	HP0.5	27	29	0,148

Yüksek pH'larda güçlü foto-adsorpsiyon ayrıca foto-desorpsiyon sonucu oluşan aldehit ürününün oluşumunu engelleyip, aromatik halkanın kırılmasına ve böylece alifatik türler ile mineralizasyon türlerinin oluşumuna imkan verir. Buna karşın, düşük pH'larda MBA katalizör yüzeyine güçlü bir şekilde foto-adsorbe olmayarak ve böylece halka kırılması yaşanmadan kolayca PAA'ya yükseltgenebilmesi, muhtemelen bu koşullarda düşük hidroksil radikali oluşması nedeniyledir.

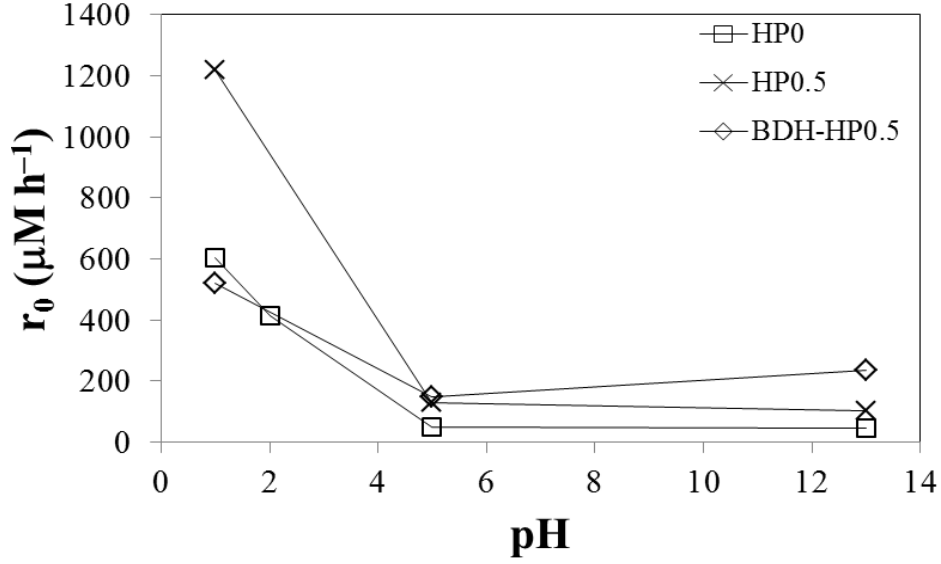
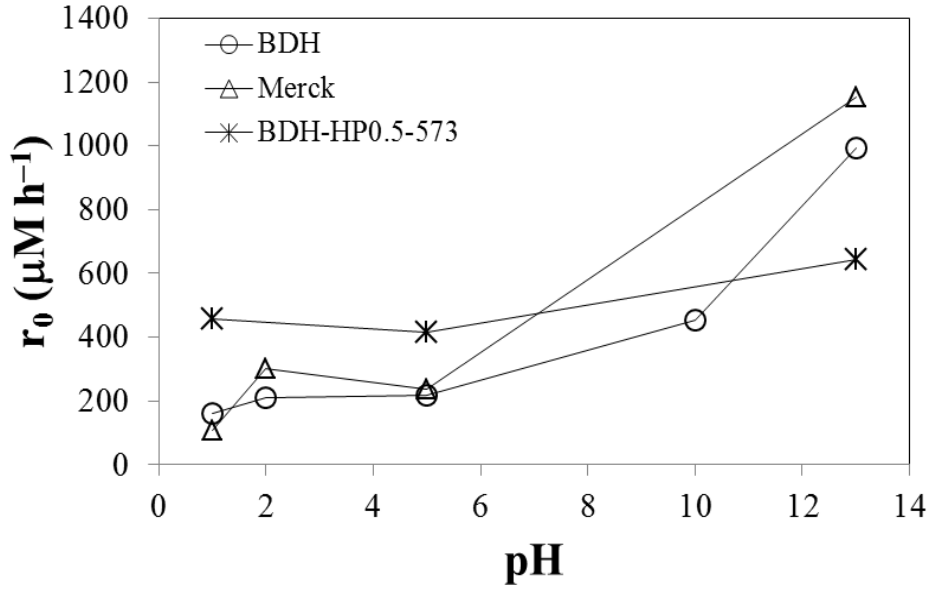
Bazik koşullarda orta ve düşük pH'lara göre VAN seçiciliği HP ve ticari katalizörler için artmıştır. Bu davranış MBA için elde edilen (Çizelge 4.8), yani orta ve yüksek pH'larda düşük PAA seçiciliği elde edilmesinin tam tersi bir davranış gösterir.

Buna karşın ticari katalizörlerin varlığında reaksiyon hızları pH'ın düşmesi ile, pH'a daha az bağımlı olan HP katalizörlerinden farklı olarak, düşer.

Asidik koşullarda VAN seçiciliğinin düşüklüğünün sebebini araştırmak amacıyla, VA ürünü olan VAN'nın substrat olarak kullanıldığı pH=1 ve pH=13 koşullarında katalizörsüz (homojen) ve BDH varlığında yükseltgenmesi incelenmiştir. BDH varlığında 2 saat radyasyon sonunda pH=1'de pH=13'e kıyasla yaklaşık 2 kat daha fazla dönüşüm gözlenmesi, seçiciliğin ortam pH'ında ürünün kararlılığı ile ilgili olduğunu bir kez daha kanıtlar. Katalizörün bulunmadığı homojen koşullarda da paralel sonuçlar elde edilmiş olup, pH=13'te VAN yükseltgenmesi gerçekleşmemiştir.



Şekil 4.14. İyi kristallenmiş (üstte) ve kötü kristallenmiş (altta) katalizörlerin varlığında MBA'nın PAA'ya yükseltgenmesinde seçiciliğe karşı pH değerleri.



Şekil 4.15. İyi kristallenmiş (üstte) ve kötü kristallenmiş (altta) katalizörlerin varlığında MBA'nın PAA'ya yükseltgenmesinde başlangıç reaksiyon hızlarına karşı pH değerleri.

5. SONUÇLAR

Zararlı bileşiklerin fotokatalitik bozundurulması çalışmaları oldukça başarılı ve yaygın olmasına karşın, su veya gaz fazında fotokatalitik sentez çalışmaları henüz gelişmektedir. TiO_2 katalizörü varlığındaki fotokatalitik sentez çalışmalarının neredeyse tamamı, suda kabul edilebilir bir seçicilik göstermediğinden organik çözücüler içinde yürütülmüştür. TiO_2 katalizörü varlığında ve su içerisinde yürütülen ve seçicilik bağlamında iyi sonuçlar alınan ilk fotokatalitik sentez çalışması “Schiavello-Grillone” araştırma grubuna aittir (Palmisano *et al.* 2007b).

Organik sentezlerin çevre dostu koşullarda; çözücü olarak suyun, yükseltgen olarak oksijenin ve enerji kaynağı olarak güneş veya UV ışığının kullanımı ile gerçekleştirilmesi hem ekonomik hem de çevreye zararsızdır. Bu yüzden bilimsel araştırmaların bu yönde ilerlemesi oldukça önem arz eder.

Bu tez çalışmasının ilk kısmında “çevre dostu” koşullarda endüstriyel açıdan önemli bazı moleküllerin sentezini yapabilmek için azot katkılı TiO_2 katalizörleri sol-jel yoluyla hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Farklı azot yüzdeleri N- TiO_2 katalizörleri iki farklı fazın sinerjik etkisinden yararlanmak için anataz-rutil fazlarında olacak şekilde hazırlanmıştır. Bu katalizörler farklı ısı sıcaklıkları ile de muamele edilerek farklı kristalinitelerde çeşitli katalizörler elde edilmiştir. Katalizörlerin XRD, UV-ref., FT-IR, TGA ve XPS analizlerinden hidrofobik yüzeyli kristallenmiş katalizör elde etme sıcaklığı ile TiO_2 kafesine azot katkılama kritik sıcaklığı 300 °C olarak belirlenmiştir. Katalizörlerin aktiviteleri ve seçicilikleri MBA'nın PAA'ya fotokatalitik yükseltgenme reaksiyonu ile test edilmiştir. Bu sentez reaksiyonuna farklı ışık kaynakları altındaki farklı özellikteki katalizörlerin etkisi incelenmiştir. Bu sentez reaksiyonları için katalizörlerin sahip olması gereken özellikler karakterizasyon sonuçları ile aktivite sonuçlarının birlikte değerlendirilmesiyle belirlenmiştir.

Hazırlanan düşük kristalinitedeki N- TiO_2 katalizörleri ticari Degussa P25'ten çok daha yüksek seçicilik göstermiştir. Hazırlanan katalizörlerden özellikle N-HP5-1%-100 ve N-HP5-2%-100 katalizörleri UV, UV-GB ve güneş ışığı altında hem yüksek aktivite hem de

yüksek seçicilik (yaklaşık % 85) göstermişlerdir. Bir başka deyişle bu katalizörler görünür bölge ışığı hariç, kullanılan diğer ışık kaynakları altında özellikle yenilenebilir ve ucuz güneş ışığı altında seçici katalizör olarak kullanılabilirler.

TiO₂'lere azot katılama miktarının artışı anataz-rutil oranının ve katalizör yüzeyinin hidrofilikliğin artmasına neden olmuştur. Ancak elde edilen sonuçlar katalizörün GB absorbansının artmasının, katalizörün görünür bölge ışığı altında aktivitesini de arttıracasının garantisini olmadığını göstermektedir.

UV- GB ve simüle güneş ışığı altında gerçekleştirilen deney sonuçları ve bu iki ışık kaynağının spektrumlarının benzerlikleri dikkate alındığında, oldukça ucuz olan halojen lamba sisteminin (~20 €), oldukça pahalı olan güneş ışığı simülatörlerine (~15000 €) alternatif olarak kullanılabilmesi çalışmamızda gösterilmiştir.

Tez çalışmasının ikinci kısmında anataz, rutil ve brukit fazlarında hazırlanan HP katalizörler kullanılarak, UV ışığı altında ve sulu ortamda 5-(hidroksimetil)-furaldehit (HMF)'nin 2,5- furandikarbaldehit (FDC) e fotokatalitik olarak seçici yükseltgenmesi çalışılmıştır. Ayrıca HP katalizörlerin kristallenme oranları da XRD analizlerinden belirlenmiştir. Farklı özellikteki katalizörlerin fotokatalitik olarak HMF yükseltgenme aktiviteleri ve FDC oluşum seçicilikleri kıyaslanmış, aktif ve seçici HMF yükseltgenme için katalizörde olması gereken özellikler belirlenmiştir. Ticari katalizörler (SA, Merck, Degussa P25) kıyaslama amaçlı kullanılmıştır ve HP katalizörler ticari katalizörlere göre, kristallenme oranlarının düşük ve hidrofilik bir yüzeye sahip olmalarından dolayı, 2 kat daha fazla seçicilik göstermişlerdir (%25'e %12). Kullanılan ticari ve HP katalizörlerinin kristallenme oranı, seçicilik ve başlangıç reaksiyon hızları arasında sıkı bir ilişki olduğu belirlenmiştir: kristallenme oranının düşmesi hem seçiciliği artırır hem de reaksiyon hızını düşürür.

TiO₂ süspansiyonunda HMF fotokatalitik yükseltgenmesi reaksiyonunun sonuçları reaksiyonun başlangıcından beri geçerli olan FDC'ye seçici yükseltgenme ile CO₂ ve suya kadar mineralizasyon olmak üzere iki paralel reaksiyon yolunun geçerli olduğunu hipotezimize izin verir. Bu iki reaksiyon yolu katalizör yüzeyinde iki farklı bölge olduğunu

gösterir. HP katalizörlerinin kristallenmiş katalizörlerden daha fazla seçicilik göstermesi, amorf oranı yüksek TiO_2 'lerin daha fazla seçici yükseltgenme bölgelerinin olduğuna işarettir. Ayrıca sulu ortama boşluk tutucu olarak suya kıyasla eser miktarda katılan metanol reaksiyon aktivitesini düşürürken, FDC seçiciliğini arttırmıştır (Yurdakal *et al.* 2013). Burada metanol etkin boşluk tutucu olarak davranarak reaksiyon hızını düşürmektedir, ancak bu etki mineralizasyon boyutunda daha fazla olduğu için, dolaylı olarak yükseltgenmeyi arttırmaktadır.

Tezin ilk iki çalışmasında kullanılan sentez reaksiyonlarını, yani MBA ve HMF'nin aldehitlerine yükseltgenmeleri çalışmalarını dikkate aldığımızda HMF'nin daha düşük seçicilikte FDC'ye yükseltgendiği bulunmuştur (%90'a karşı %25). Bu durum 5 üyeli HMF halkasının, 6 üyeli halkalılardan daha az dayanıklı olmasından kaynaklanır. Bu yüzden 6 üyeli halkalılardan fotokatalitik yükseltgenmelerinde rastlanan hidroksillenmiş türevlerinin oluşumu (Bellardita *et al.* 2012) HMF'de gözlenmez. Bu yüzden hidroksillenmiş HMF türevlerine rastlanmamıştır.

Tez çalışmasının üçüncü ve son kısmında ise pH'ın çeşitli kristalik yapılardaki TiO_2 varlığında ve su ortamında gerçekleştirilen sentez reaksiyonlarına hem seçicilik hem de aktivite bağlamında etkisi incelenmiştir. pH'ın sudaki MBA ve VA'nın aldehitlerine fotokatalitik sentezi HP ve ticari TiO_2 katalizörleri ile gerçekleştirilmiştir. pH reaksiyon hızını ve aldehit seçiciliğini oldukça fazla etkilemiş, bu etki substrat cinsine ve katalizör yapısına göre değişiklik göstermiştir. Optimum koşullar için düşük pH'larda (asit kaynağı olarak HCl'in kullanıldığı durumda) MBA'nın PAA'ya %100 seçicilikte yükseltgenmesi gerçekleşirken, VA'nın vaniline yükseltgenmesi sadece yüksek pH'larda ancak yaklaşık %28 seçicilikte gerçekleşmiştir.

Elde edilen sonuçlar suda gerçekleştirilen fotokatalitik işleme pH'ın kuvvetlice etki ettiğini göstermiştir. Dikkate değer bir diğer nokta, kristallenme oranı yüksek katalizörler varlığında ve yüksek pH'larda MBA ve VA yükseltgenmesinde reaksiyon hızları yüksek iken, amorf HP katalizörler varlığında düşük pH'larda MBA yükseltgenmesi yüksek reaksiyon hızlarında ve yüksek seçicilikte gerçekleştirilmiştir.

6. KAYNAKLAR

- Addamo, M., Augugliaro, V., di Paola, A., Garcia-Lopez, E., Loddo, V., Marci, G. and Palmisano, L. (2005). Preparation and photoactivity of nanostructured TiO₂ particles obtained by hydrolysis of TiCl₄, *Colloid. Surface A*, **265**: 23-31.
- Alfano, O.M., Cabrera, M.I. and Cassano, A.E. (1994). Modeling of light scattering in photochemical reactors, *Chem. Eng. Sci.*, **49**: 5327-5346.
- Amadelli, R., Bregola, M., Polo, E., Crassiti, V. and Maldotti, A. (1992). Photocoxidation of hydrocarbons on porphyrin-modified titanium-dioxide powders, *J.Chem. Soc. Chem. Commun.* 1355-1357.
- Amarasekara, A.S., Green, D., McMillan E. (2008). Efficient oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran using Mn(III)-salen catalysts, *Catal. Commun.*, **9**: 286-288.
- Augugliaro, V., Caronna, T., Loddo, V., Marci, G., Palmisano, G., Palmisano, L. and Yurdakal, S. (2008a). Oxidation of aromatic alcohols in irradiated aqueous suspensions of commercial and home prepared rutile TiO₂: A selectivity study, *Chem. Eur. J.*, **14**: 4640-466.
- Augugliaro, V., Kisch H., Loddo, V., Lopez-Munoz, M., Marquez-Alvarez, C., Palmisano, G., Palmisano, L., Parrino, F. and Yurdakal, S. (2008b). Photocatalytic oxidation of aromatic alcohols to aldehydes in aqueous suspension of home prepared titanium dioxide 1. Selectivity enhancement by aliphatic alcohols, *Appl. Catal. A-Gen.*, **349**: 189-197.
- Augugliaro, V., Kisch, H., Loddo, V., Lopez-Munoz, M., Marquez-Alvarez, C., Palmisano, G., Palmisano, L., Parrino, F. and Yurdakal, S. (2008c). Photocatalytic oxidation of aromatic alcohols to aldehydes in aqueous suspension of home prepared titanium dioxide 2. Intrinsic and surface features of catalyst, *Appl. Catal. A-Gen.*, **349**: 189-197.

- Augugliaro, V., Litter, M., Palmisano, L. and Soria, J. (2006). The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operation: A tool for improving the photoprocess performance, *J. Photochem. Photobiol., C*, **7**: 127-144.
- Augugliaro, V., Loddo, V., Pagliaro, M., Palmisano G. and Palmisano, L. (Eds.), (2010). Clean by light irradiation: Practical applications of supported TiO₂, RSC, Cambridge, UK.
- Augugliaro, V., Palmisano, L., Sclafani, A., Minero, C. and Pelizzetti, (Ed.) (1988). Photocatalytic degradation of phenol in aqueous titanium dioxide dispersion, *Toxicol. Environ. Chem.*, **16**: 89-109.
- Augustynski, J. (1993). The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behaviour of anatase and rutile TiO₂, *Electrochim. Acta*, **38**: 43.
- Bekbolet M. and Araz C.V. (1996). Inactivation of escherichia coli by photocatalytic oxidation, *Chemosphere*, **32**: 959-965.
- Bekbolet M., Cinar Z., Kilic M., Uyguner C.S., Minero C., (2009). Photocatalytic oxidation of dinitrophthalens: Theory and experiment, *Chemosphere*, **75**: 1008-1014.
- Bellardita, M., Augugliaro, V., Loddo, V., Megna, B., Palmisano, G., Palmisano L., and Puma, M.A. (2012). Selective oxidation of phenol and benzoic acid in water via home-prepared TiO₂ photocatalysts: distribution of hydroxylation products, *Appl. Catal. A: General* **441-442**: 79-89.
- Bellardita, M., Addamo, M., di Paola, A., Palmisano L. and Venezia, A.M. (2009). Preparation of N-doped TiO₂: Characterization and photocatalytic performance under UV and Visible Light, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**: 4084-4093.
- Bellardita, M., di Paola, A., Palmisano, L., Parrino, F., Buscarino, G. and Amadelli, R., (2011). Preparation and photoactivity of samarium loaded anatase, brookite and rutile catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.*, **104**: 291-299.

- Bianchi, C.L., Cappelletti, G., Ardizzone, S., Gialanella, S., Naldoni, A., Oliva, C. and Pirola, C. (2009). N-doped TiO₂ from TiCl₃ for photodegradation of air pollutants, *Catal. Today*, **144**: 31-36.
- Brandi, R.J., Alfano, O.M. and Cassano, A.E. (2000). Evaluation of radiation absorption in slurry photocatalytic reactors. 1. Assessment of methods in use and new proposal, *Environ. Sci. Technol.*, **34**: 2623-2630.
- Carlini, C., Patrono, P., Raspolli Galletti, A.M., Sbrana, G. and Zima, V. (2005). Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde to furan-2,5-dicarboxaldehyde by catalytic systems based on vanadylphosphate. *Appl. Catal. A:Gen.*, **289**: 197-204.
- Caronna, T., Gambarotti, C., Palmisano, L., Punta, C. and Recupero, F. (2005). Sunlight-induced reactions of some heterocyclic bases with ethers in the presence of TiO₂. A green route for the synthesis of heterocyclic aldehydes, *J. Photochem. Photobiol A: Chem.*, **171**: 237-242.
- Cermenati, L., Dondi, D., Fagnoni, M. and Albini, A. (2003). Titanium dioxide photocatalysis of adamantane, *Tetrahedron*, **59**: 6409-6414.
- Cermenati, L., Richter, C. and Albini, A. (1998). Solar light induced carbon-carbon bond formation via TiO₂ photocatalysis, *Chem. Commun.*, 805-806.
- Cheda, J.N., Roman-Leshkov, Y. and Dumesic, J.A. (2007). Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and poly-saccharides, *Green Chem.*, **9**: 342-350.
- Chen, X. and Burda, C. (2004). Photoelectron spectroscopic investigation of nitrogen-doped titania nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, **108**: 15446-15449.
- Chen, X. and Burda, X. (2008). The electronic origin of the visible-light absorption properties of C-, N- and S-doped TiO₂ nanomaterials, *J. Am. Chem. Soc.* **130**: 5018-5019.
- Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide *Surf. Sci.Rep.*, **48**: 53-229.

- Docters, T., Chovelon, J.M. and Deloume, J.P. (2004). Syntheses of TiO₂ photocatalysts by the molten salts method: Application to the photocatalytic degradation of prosufuron, *Appl. Catal. B: Environ.* **50**: 219-226.
- Enache, D. I., Edwards, J. K., Landon, P., Solsona-Espriu, B., Carley, A. F., Herzing, A. A., Watanabe, M., Kiely, C.J., Knight, D.W. and Hutchings, G. J. (2006). Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using Au-Pd/TiO₂ catalyst, *Science*, **311**: 362-365.
- Fujishima, A. and Honda K. (1972), Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, **238**: 37-38.
- Fujishima, A., Hashimoto, K. and Watanabe, T. (1999). TiO₂ photocatalysis: fundamentals and applications, *Bkc*, Tokyo, Japan.
- Fujishima, A., Rao, T.N. and Tryk, D.A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis *J. Photochem. Photobiol., C*, **1**: 1-21.
- Gonzalez, M.A., Howell, S.G. and Skidder, S.K. (1999). Photocatalytic selective oxidation of hydrocarbons in the aqueous phase, *J. Catal.*, **183**: 159-162.
- Gurkan, Y.Y., Turkten A., Hatipoglu A. and Cinar Z. (2012). Photocatalytic degradation of cefazolin over N-doped TiO₂ under UV and sunlight irradiation: Prediction of the reaction paths via conceptual DFT, *Chem. Eng. J*, **184**: 113-124.
- Hammett, N.A. (1937). The effect of structure upon the reactions of organic compounds. Benzene derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**: 96-103.
- Hatipoglu, A., Vione D., Yalcin Y., Minero C. and Cinar Z. (2010). Photo-oxidative degradation of toluen in aqueous media by hydroxyl radicals, *J. Photochem. Photobiol. A*. **215**: 59-68.
- Higashimoto, S., Kitao, N., Yoshida, N., Sakura, T., Azuma, M., Ohue, H. and Sakata, Y. (2009). Selective photocatalytic oxidation of benzyl alcohol and its derivatives into corresponding aldehydes by molecular aldehydes by molecular oxygen on titanium dioxide under visible irradiation, *J. Catal.*, **266**: 279-285.

- Huang, R., Qi, W., Su, R. and He, Z. (2010). Integrating enzymatic and acid catalysis to convert glucose into 5-hydroxymethylfurfural, *Chem. Commun.*, **46**: 1115-1117.
- Huang, Z., Maness, P-C., Blake, D.M., Wolfrum E.J., Smolinski, S.L. and Jacoby, W.A. (2000). Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol A: Chem.*, **130**: 2-3, 163-170.
- Ikeue, K., Yamahita, H. and Anpo, M. (1999). Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on titanium oxides prepared within the FSM-16 mesoporous zeolite, *Chem Lett.*, **11**: 1135-1136.
- Ilgen, F., Ott, D., Kralisch, D., Reil, C., Palmberger, A. and König, B. (2009). Conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural in highly concentrated low melting mixtures, *Green Chem.*, **11**: 1948-1954.
- Jensen, H., Joensen, K.D., Jorgensen J.E. and Pedersen, J.S. (2004), Characterization of nanosized partly crystalline photocatalysts. *J. Nanopart. Res.*, **6**: 519-526.
- Kawaguchi, H. (1984). Photocatalytic decomposition of phenol in the presence of titanium dioxide, *Environ. Technol. Lett.*, **5**: 471-474.
- Kubacka, A., Bachiller-Baeza, B., Colón, G. and Fernandez-García, M. (2010). Doping Level effect on sunlight-driven W,N-co-doped TiO₂-anatase photo-catalysts for aromatic hydrocarbon partial oxidation, *Appl. Catal. B*, **93**: 274-281.
- L.V. Daimay, (Ed.) (1991). The handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules, (first ed.), Academic press, Boston, USA.
- Li, C. and Chen, L. (2006). Organic chemistry in water, *Chem. Soc. Rev.*, **35**: 68-82.
- Li, L., Liu, J. and Jia, Z. (2006). Morphological control and photodegradation behavior of rutile TiO₂ prepared by a low-temperature process, *Mater. Lett.*, **60**:1753-1757.
- Li, Y. F., Liu, Z. P. Liu, L. and Gao, W. (2010). Mechanism and activity of photocatalytic oxygen evolution on titania anatase in aqueous surroundings, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**: 13008-13015.

- Li, Y.-F. and Liu, Z.-P. (2011). Particle size, shape and activity for photocatalysis on titania anatase nanoparticles in aqueous surroundings. *J. Am. Chem. Soc.*, **133**: 15743-15752.
- Li, Y.-F. and Liu, Z.-P. (2013). Dual reaction channels for photocatalytic oxidation of phenylmethanol on anatase. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**: 1082-1087.
- Loddo V., Addamo M., Augugliaro V., Palmisano L. and Schiavello M. (2006). Optical properties and quantum yield determination in photocatalytic suspensions *Aiche J.*, **52**: 2565-2574.
- Lubkin, G.B. (1996). Power Applications of High Temperature Superconductors, *Phys. Today*, **49**: 48.
- Ma, J., Du, Z., Xu, J., Chu, Q. and Pang, Y. (2011). Efficient aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-Diformylfuran, and synthesis of a fluorescent material *ChemSusChem*, **4**: 51-54.
- Maldotti, A., Amadelli, R., Samiolo, L., Molinari, A., Penoni, A., Tallari, S. and Cenini, S. (2005). Photocatalytic formation of a carbamate through ethanol-assisted carbonylation of p-nitrotoluene, *Chem. Commun.*, 1749-1751.
- Mao, Y. and Bakac, A. (1996), Photocatalytic oxidation of aromatic hydrocarbons, *Inorg. Chem.*, **35**: 3925-3930.
- Marinkovic, S. and Hoffmann, N. (2001). Efficient radical addition of tertiary amines to electron-deficient alkenes using semiconductors as photochemical sensitizers, *Chem. Commun.*, 1576-1577.
- Matsunaga, T., Tomada, R., Nakajima, T. and Wake, H. (1985). Photochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders, *FEMS Microbiol. Lett.*, **29**: 1-2, 211-214.
- Mills A., Hodgen S. and Lee S.K. (2005). Self-cleaning titania films: an overview of direct, lateral and remote photo-oxidation processes, *Res. Chem. Intermediat.*, **31**: 295-308.

- Mohamed, O.S. (2002a). Photocatalytic oxidation of selected fluorenols on TiO₂ semiconductor, *Photochem. Photobiol.*, **152**: 229-232.
- Mohamed, O.S., Gaber, A.E.M. and Abdel-Wahab, A.A. (2002b) Photocatalytic oxidation of selected aryl alcohols in acetonitrile, *Photochem. Photobiol.*, **148**: 205-210.
- Molinari R., Pirillo F., Loddo V. and Palmisano L. (2006). Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO₂ and a nanofiltration membrane reactor, *Catal.Today*, **118**: 205-213.
- Moreau, C., Durand, R., Pourcheron, C. and Tichit, D. (1997). Selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furan-dicarboxaldehyde in the presence of titania supported vanadia catalysts, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **108**: 399-406.
- Mrowetz, M., Balcerski, W., Colussi, A.J. and Hoffmann, M.R. (2004). Oxidative power of nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts under visible illumination, *J. Phys. Chem. B*, **108**: 17269-17273.
- Mueller, R., Kammler, H.K., Wegner, K, and Pratsinis, S.E. (2003). OH surface density of SiO₂ and TiO₂ by thermogravimetric analysis, *Langmuir*, **19**: 160-165
- Munuera, G., Rives-Arnau, V. and Saucedo, A. (1979). Photo-adsorption and photo-desorption of oxygen on highly hydroxylated TiO₂ surfaces. Part 1. Role of hydroxyl groups in photo-adsorption, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **175**: 736-747.
- Murata, C., Hattori, T. and Yoshida, H. (2005). Electrophilic property of O-3(-) photoformed on isolated Ti species in silica promoting alkene epoxidation, *J. Catal.* **231**: 292-299.
- Mylonas, A, and Papaconstantinou, E. (1994). Photocatalytic degradation of chlorophenols to CO₂ and HCl with polyoxotungstates in aqueous solution, *J. Mol. Catal.* **92**: 261-267.

- Nag, M., Basak, P. and Manorama, S.V. (2007). Low-temperature hydrothermal synthesis of phase-pure rutile titania nanocrystals: Time temperature tuning of morphology and photocatalytic activity, *Mater. Res. Bull.*, **42**: 1691-1704.
- Nieto-Suarez M., Palmisano G., Luisa Ferrer M.M., Gutiérrez C., Yurdakal, S., Augugliaro, V., Pagliaro M. and Monte F., (2009). Self-assembled titania-silica-sepiolite based nanocomposites for water decontamination, *J. Mater. Chem.*, **19**: 2070-2075.
- Ohkubo, K., Suga, K. and Fukuzumi, S. (2006). Solvent-free selective photocatalytic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by molecular oxygen using 9-phenyl-10-methylacridinium, *Chem. Commun.*, **19**: 2018-2020.
- Ohtani, B., Goto, Y., Nishimoto, S. and Inui, T. (1996). Photocatalytic transfer hydrogenation of schiff bases with propan-2-ol by suspended semiconductor particles loaded with platinum deposits, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92**: 4291-4295.
- Ollis, D.F. and Al Ekabi, H. (Eds.) (1993). Photocatalytic purification and treatment of water and air, *Elsevier*, Amsterdam, Netherland.
- Olmez, T. (2008). Photocatalytic treatment of phenol with visible light irradiation, *Fresen. Environ. Bull.*, **17**: 1789-1802.
- Palmisano, G., Concepcion Gutierrez, M., Luisa Ferrer, M., Dolores Gil-Luna, M., Augugliaro, V., Yurdakal, S. and Pagliaro, M. (2008). TiO₂/ORMOSIL thin films doped with phthalocyanine dyes: New photocatalytic devices activated by solar light, *J. Phys. Chem., C* **112**, **7**: 2667–2670.
- Palmisano, G., Yurdakal, S., Augugliaro, V. and Palmisano, L. (2007a). Photocatalytic oxidation of nitrobenzene and phenylamine: Pathways and kinetics, *AIChE J.*, **53**: 961-968.
- Palmisano, G., Yurdakal, S., Augugliaro, V., Loddo, V. and Palmisano, L. (2007b). Photocatalytic selective oxidation of 4-methoxybenzyl alcohol to aldehyde in

aqueous suspension of home prepared titanium dioxide catalyst, *Adv. Synth. Catal.*, **349**: 964-970.

Palmisano, L., Augugliaro, V., Bellardita, M., Di Paola, A., Lopez, E., G., Loddo, V., Marci, G., Palmisano, G. and Yurdakal, S. (2011). Titania photocatalysts for selective oxidations in water *ChemSusChem*, **4**: 1431-1438.

Park, C.H., Zhang, S.B. and Wei, S.H. (2002). Origin of p-type doping difficulty in ZnO: the impurity perspective, *Phys. Rev. B.*, **66**: 732021-732023.

Pelizzetti, E. and Serpone, N. (Eds.) (1986). Homogeneous and heterogeneous photocatalysis, *Reidel*, Dordrecht, Netherland.

Pillai, U.R. and Sahle-Demessie, E. (2002). Selective oxidation of alcohols in gas phase using light activated titanium dioxide, *J. Catal.*, **211**: 434-444.

Pirkanniemi, K. and Sillanpaa, M. (2002). Heterogeneous water phase catalysis as enviromental application: A review, *Chemosphere*, **48**: 1047-1060.

Primet, M., Pichat, P. and Mathieu, M.V. (1971), Infrared study of the surface of titanium dioxides. Hydroxyl groups, *J. Phys. Chem.*, **75**: 1216-1220.

Qiu. and Burda C. (2007). Chemically synthesized nitrogen-doped metal oxide nanoparticles, *Chem Phys.*, **339**: 1-10.

Rao, M. V., Rajeshwar, K. and Verneker, V.R.P., Dubow. (1980). Photosynthetic production of H₂ and H₂O₂ on semiconducting oxide grains in aqueous solutions, *J. Phys. Chem.*, **84**: 1987-1991.

Reddy, B.M., Rao, K.N., Reddy, G.K. and Bharali, P. (2006). Charecterization and catalytic activity of V₂O₅/Al₂O₃-TiO₂ for selective oxidation of 4- methylanisole, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **253**: 44-51.

Romero, R.L., Alfano, O.M., and Cassano, A.E. (1997), Cylindrical photocatalytic reactors. Radiation absorption and scattering effects produced by suspended fine particles in an annular space *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**: 3094-3109.

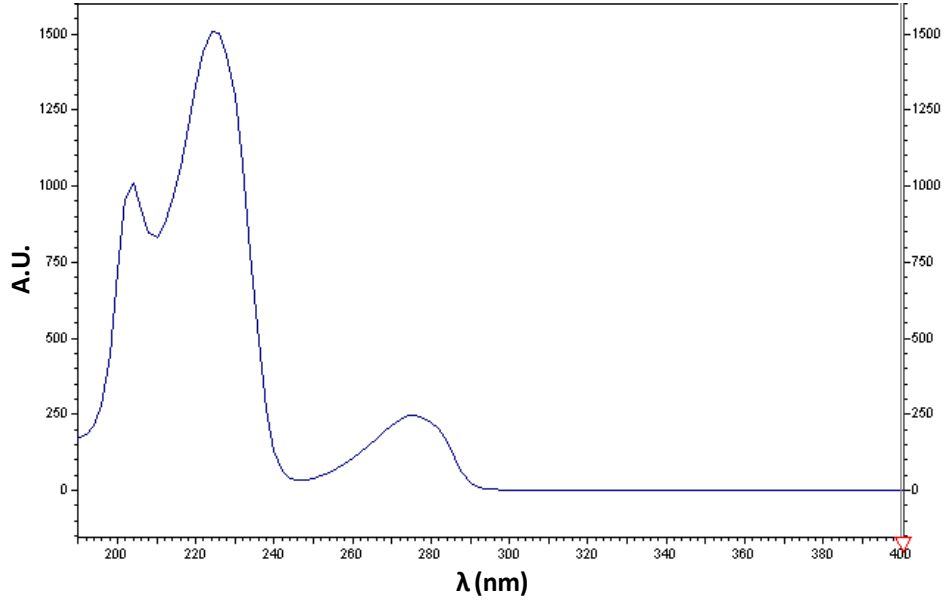
- Saçak, M., (1990), Kimyasal kinetic, 1.Basım, Ankara Üniversitesi Yayinlari, Ankara, 50-52.
- San N., Hatipoğlu A., Koçtürk G. and Cinar Z. (2002). Photocatalytic degradation of 4-Nitrophenol in Aqueous TiO₂ Suspensions: Theroretical Prediction of the Intermediates'', *J. Photochem. Photobiol. A.*, **146**: 189-197.
- Schiavello, M. (Ed) (1997). Heterogeneous photocatalysis, *Wiley*, New York, USA.
- Senthilnathan J. and Philip L. (2010). Photocatalytic degradation of lindane under UV and visible light using N-doped TiO₂ *Chem. Eng. J.*, **161**: 83-92.
- Serpone, N. and Pelizzetti, E. (Eds.) (1989). Photocatalysis: Fundamentals and applications, *Wiley*, Canada.
- Shiraishi, Y., Saito, N. and Hirai, T. (2005). Adsorption-driven photocatalytic activity of mesoporous titanium dioxide, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**: 12820-12822.
- Sivaranjani, K. and Gopinath, C.S. (2011). Porosity driven photocatalytic activity of wormhole mesoporous TiO_{2-x}N_x in direct sunlight, *J. Mater. Chem*, **21**: 2639-2647.
- Sunada, K., Kikuchi, Y., Hashimoto, K. and Fujishima, A. (1998). Bactericidal and detoxification effects of TiO₂ thin film photocatalysts, *Environ. Sci. Technol.*, **32**: 726-728.
- ten Brink, G.J., Arends, I.W.C.E. and Sheldon, R.A. (2000). Metal catalyzed oxidations of organic compounds, *Science*, **287**: 1636-1639.
- Uyguner C.S. and Bekbolet M. (2004a). Photocatalytic degradation of natural organic matter: Kinetic considerations and light Intensity dependence, *Int. J. Photoenergy*, **6**: 73-80.
- Uyguner C.S. and Bekbolet M. (2004b). Evaluation of humic acid, chromium (VI) and TiO₂ ternary system in relation to adsorptive interactions, *Appl. Catal. B. Environ.*, **49**: 267-275.

- Uyguner C.S. and Bekbolet M. (2005). Evaluation of humic acid photocatalytic degradation by UV-Vis and fluorescence spectroscopy, *Catal. Today*, **101**:267-274.
- van Deurzen, M.P.J., van Rantwijk, F. and Sheldon, R.A. (1997). Chloroperoxidase-catalyzed oxidation of 5-hydroxymethylfurfural, *J. Carbohyd. Chem.*, **16**: 299-309.
- Wang Y., Feng C., Zhang M., Yang J. and Zhang Z. (2011). Visible light active N-doped TiO₂ prepared from different precursors: Origin of the visible light absorption and photoactivity *Appl. Catal. B: Environ.*, **104**: 268-274.
- Wang, J., Zhu, W., Zhang, Y. and Liu, S. (2007). An efficient two-step technique for nitrogen-doped titanium dioxide synthesizing: visible-light-induced photodecomposition of methylene blue, *J. Phys. Chem. C*, **111**: 1010-1014.
- Wu T.X., Liu G.M., Zhao J.C, Hidaka H. and Serpone N. (1998). Photoassisted degradation of dye pollutants. V. Self-photosensitized oxidative transformation of rhodamine B under visible light irradiation in aqueous TiO₂ dispersions, *J. Phys. Chem. B*, **102**: 5845-5851.
- Xing M., Zhang J. and Chen F. (2009), New approaches to prepare nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts and study on their photocatalytic activities in visible light *Appl. Catal. B: Environ.*, **89**: 563-569.
- Yalcin, Y., Kilic, M. and Cinar, Z. (2010). The role of non-metal doping in TiO₂ photocatalysis, *J. Adv. Oxid. Technol.*, **13**: 281-296.
- Yamashita, H., Fuji, Y., Ichihashi, Y., Zhang, S.G., Ikeue, K., Park, D.R., Koyano, K., Tatsumi, T. and Anpo, M. (1998). Selective formation of CH₃OH in the photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on titanium oxides highly dispersed within zeolites and mesoporous molecular sieves, *Catal. Today*, **45**: 221-229.
- Yang, Q., Ang, P. L., Ray, M. B. and Pehkonen, S.O. (2005) Light distribution field in catalyst suspensions within an annular photoreactor, *Chem. Eng. Sci.*, **60**: 5255-5568.

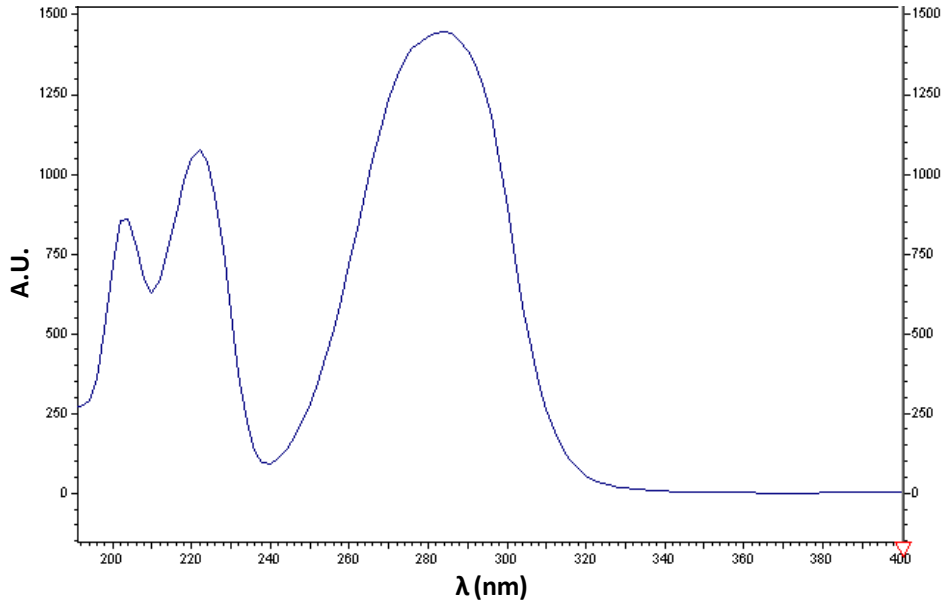
- Yang, S., Liu, Y., Guo, Y., Zhao, J., Xu, H. and Wang, Z. (2003). Preparation of rutile titania by liquid method at room temperature, *Mater. Chem. Phys.*, **77**: 501-506.
- Ye, Q., Liu, P. Y., Tang, Z. F. and Zhai, L. (2007). Hydrophilic properties of nano-TiO₂ thin films deposited by RF magnetron sputtering, *Vacuum*, **81**: 627-631.
- Yin, S., Li, R., He, Q. and Sato, T. (2002). Low temperature synthesis of nanosize rutile titania crystal in liquid media, *Mater. Chem. Phys.*, **75**: 76-80.
- Yoshida, H., Murata C. and Hattori, T. (1999). Photocatalytic epoxidation of propene by molecular oxygen over highly dispersed titanium oxide species on silica, *Chem. Commun.*, 1551-1552.
- Yurdakal S., Loddo V., Palmisano G., Augugliaro V. and Palmisano L. (2008b). Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in a continuous reactor containing titanium dioxide supported on glass beads, *J. Adv. Oxid. Technol.*, **11**: 501-509.
- Yurdakal S., Palmisano G., Loddo V., Augugliaro V. and Palmisano L. (2008a). Nanostructured rutile TiO₂ for selective photocatalytic oxidation of aromatic alcohols to aldehydes in water, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**: 1568-1569.
- Yurdakal, S., Augugliaro, V., Loddo, V., Palmisano, G. and Palmisano, L. (2012). Enhancing selectivity in photocatalytic formation of p-anisaldehyde in aqueous suspension under solar light irradiation via TiO₂ N-doping, *New J. Chem.*, **36**: 1762-1768.
- Yurdakal, S., Loddo, V., Ferrer, B. B., Palmisano, G., Augugliaro, V., Farreras, J.G. and Palmisano, L. (2007). Optical properties of TiO₂ suspensions: Influence of pH and powder concentration on mean particle size, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**: 7620-7626.
- Yurdakal, S., Palmisano, G., Loddo, V., Alagöz, O., Augugliaro, V. and Palmisano, L. (2009). Selective photocatalytic oxidation of 4-substituted aromatic alcohols in water with Rutile TiO₂ prepared at room temperature, *Green Chem.*, **11**: 510-516.

- Yurdakal, S., Palmisano, G., Loddo, V., Augugliaro, V. and Palmisano, L. (2008). Nanostructured rutile TiO₂ for selective photocatalytic oxidation of aromatic alcohols to aldehydes in water, *J. Am. Chem. Soc.* **130**: 1568-1569.
- Yurdakal, S., Palmisano, G., Loddo, V., Berber, H., and Palmisano, L. (2010). Kinetics of 4-methoxybenzyl alcohol oxidation in aqueous solution in a fixed bed photocatalytic reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**: 6699-6708
- 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 Sustain. Chem. Eng.*, **1**: 456-461.
- Zhu, Y., Liu, T. and Ding, C. (1999). Structural characterization of TiO₂ ultrafine particles, *J. Mater. Res.*, **14**: 442-446.

EKLER

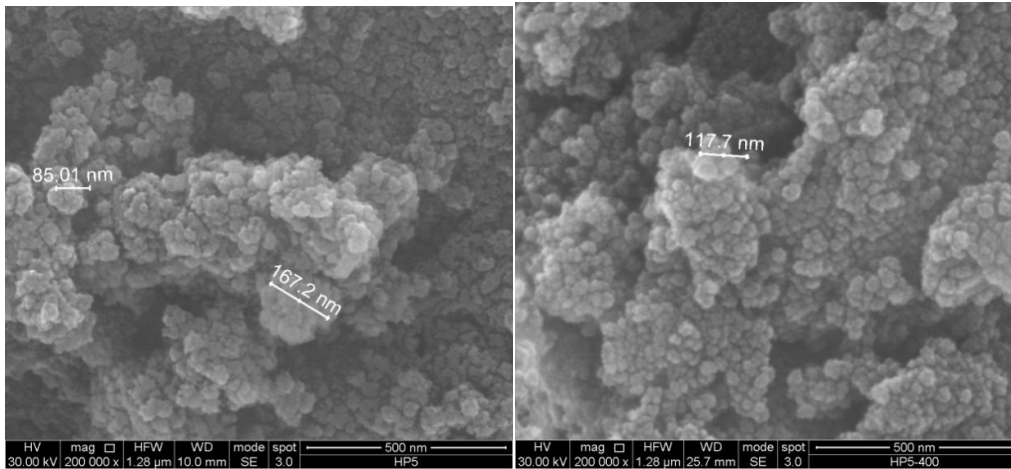


(a)



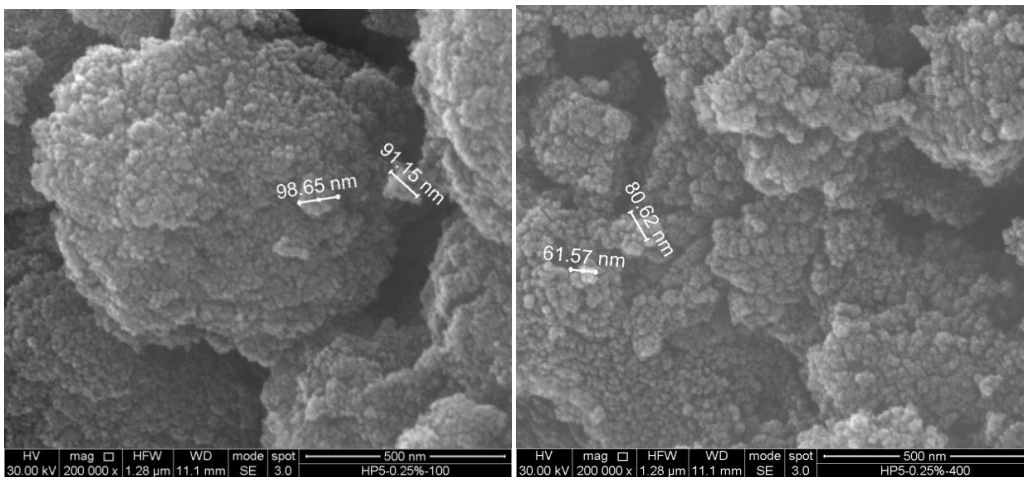
(b)

Ek 1. 4-Metoksibenzil alkol (a) ve 4-Metoksibenzaldehyt (b) Spektrumları



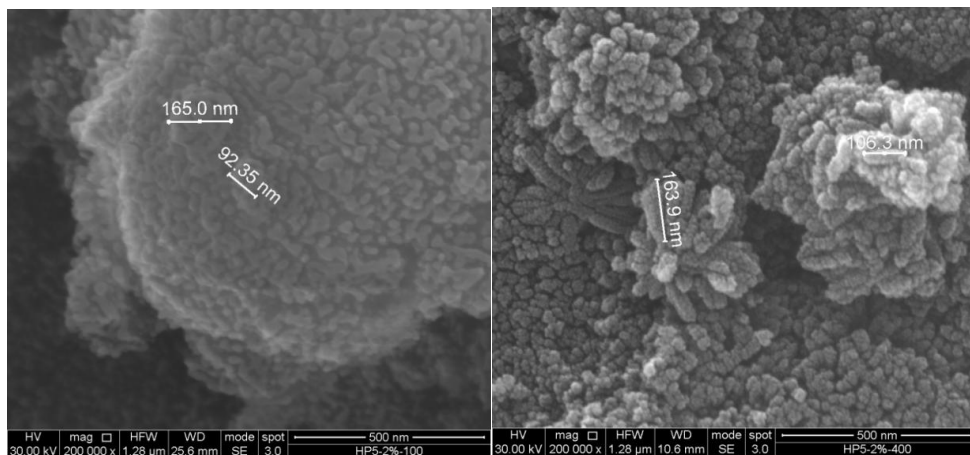
(a)

(b)



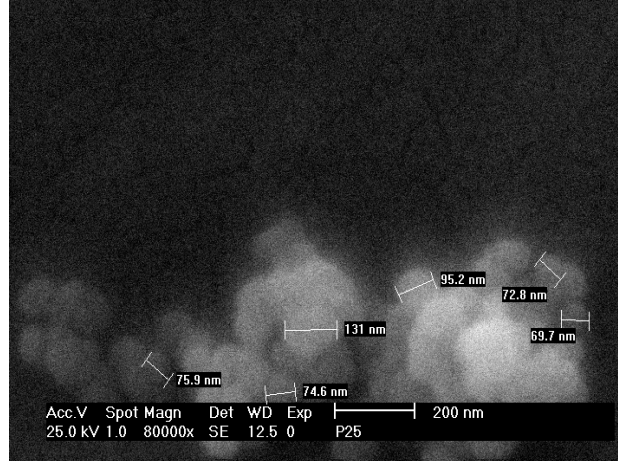
(c)

(d)



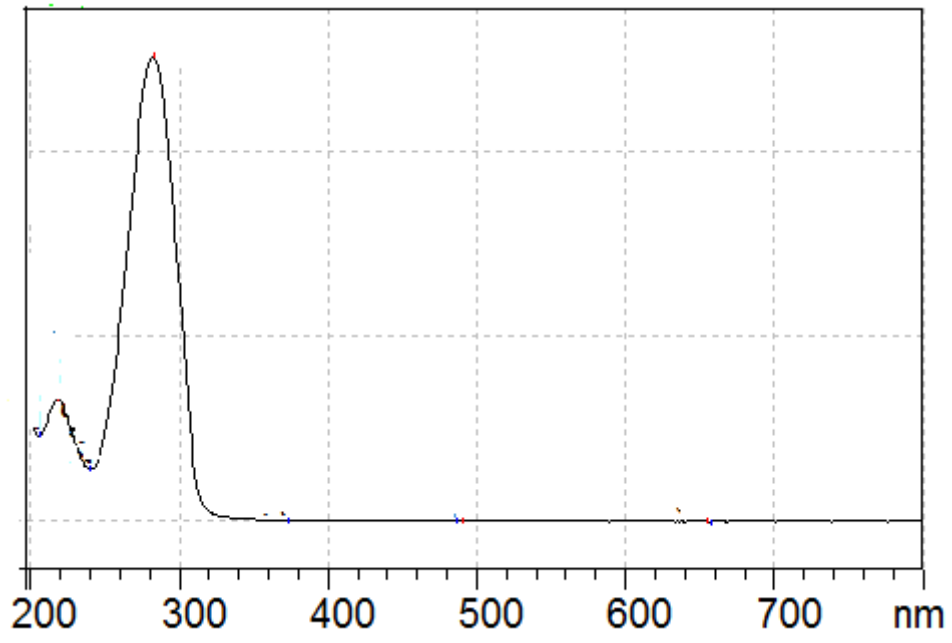
(e)

(f)



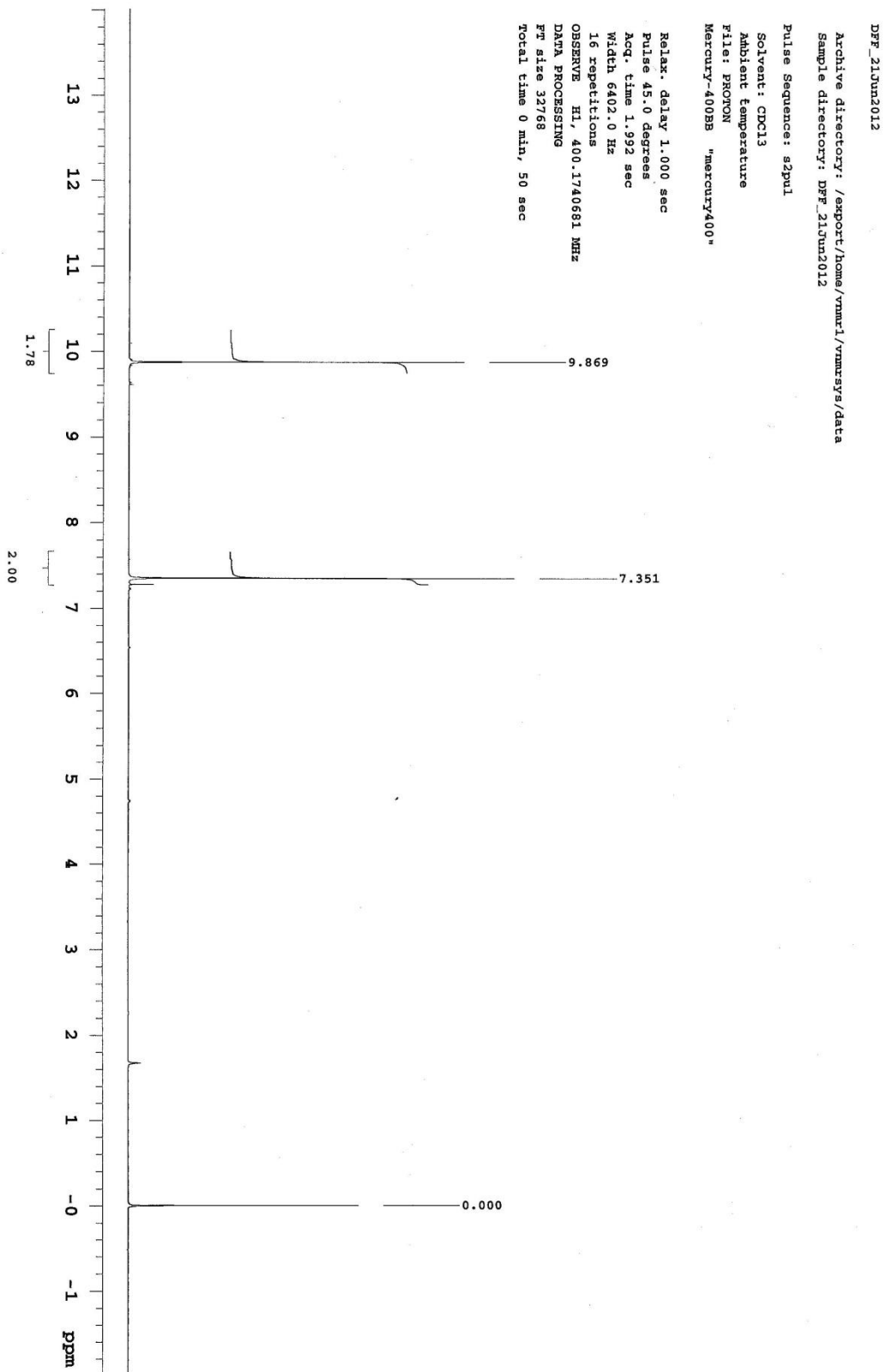
(g)

Ek 2. Fotokatalizörlerin SEM fotoğrafları (büyütme: x200000): (a) HP5-100, (b) HP5-400, (c) N-HP5-%0,25-100, (d) N-HP5-%0,25-400, (e) N-HP5-%2,-100, (f) N-HP5-%2,-400 ve (g) Degussa P25 (P25'in SEM resmi için kaynak: Loddo *et al.* 2006).

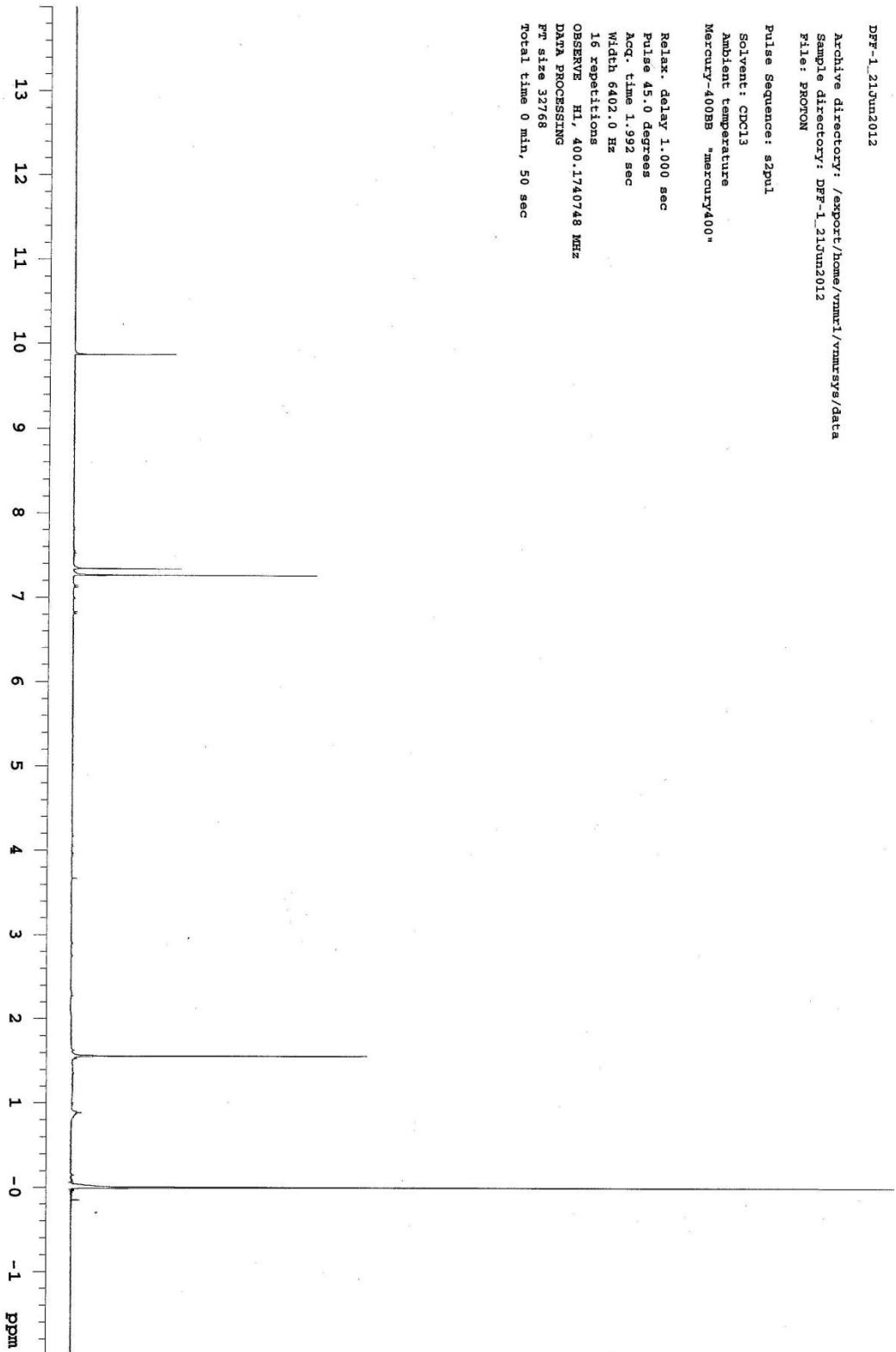


(a)

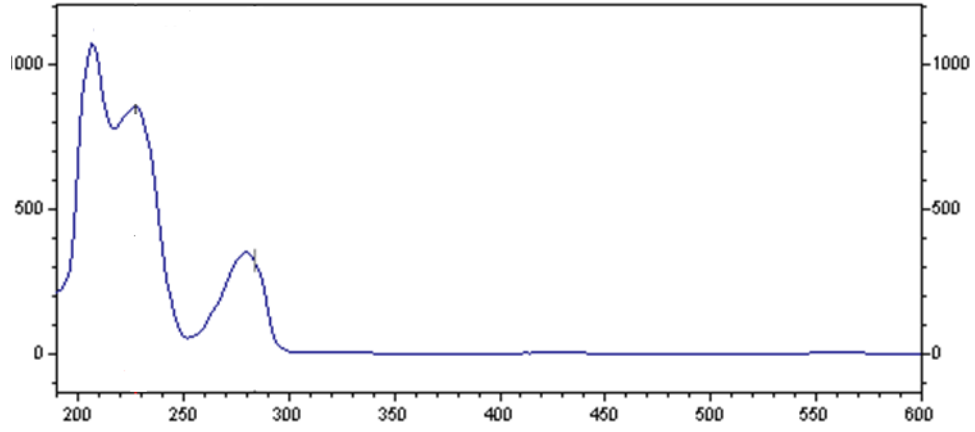
Ek 3. FDC'nin UV-GB spektrumu



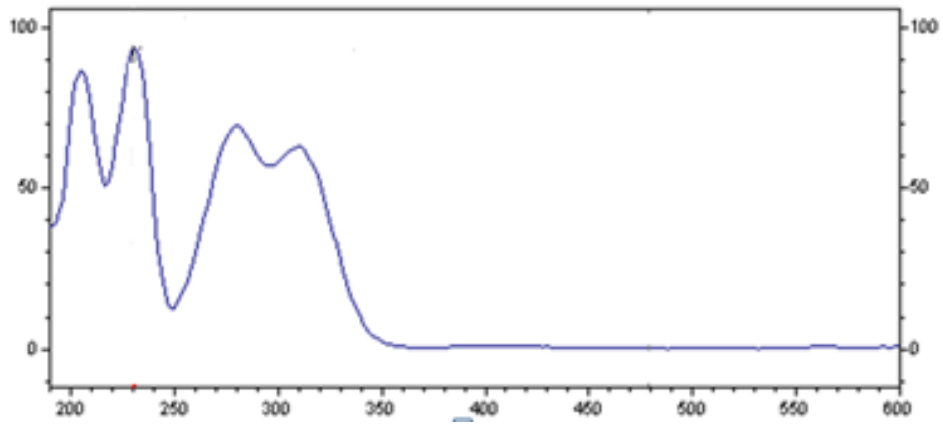
Ek 4 . FDC'nin (Sigma-Aldrich). ¹H-NMR spektrumu,



Ek 5. Kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırılan ve ayrılan FDC'nin H-NMR spektrumu



(a)



(b)

Ek 6. Vanil alkol (a) ve vanilinin (b) UV-GB spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Bilge Sina TEK

Doğum Yeri/Tarihi: Ankara/1985

Yabancı Dili: İngilizce

İletişim: bilgesina@hotmail.com

Eğitim Bilgileri:

Lise: Kayabayazıtöğlü Lisesi (Yabancı Dil Ağırlıklı Lise)/Ankara 2004

Yüksek Öğrenim:

Afyon Kocatepe Üniversitesi Afyon Meslek Yüksek Okulu Gıda Teknolojisi Bölümü/Afyonkarahisar 2005-2007

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü/Afyonkarahisar 2008-2011

Yüksek Lisans:

Afyon Kocatepe Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü/Afyonkarahisar 2011-2014

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl:

Bağdat Baharat/Ankara Organize Sanayi -Gıda Teknikeri- 2007-2008

Uluslararası Dergilerde Yayımlanan Makaleler:

1. Yurdakal S., Tek B.S., Alagöz O., Augugliaro V., Loddo V., Palmisano G., Palmisano L., Photocatalytic Selective Oxidation of 5-(Hydroxymethyl)-2-furaldehyde to 2,5-Furandicarbaldehyde in Water by Using Anatase, Rutile, and Brookite TiO₂ Nanoparticles *ACS Sustainable Chem. Eng.* **1** (2013), 456-461, dx.doi.org/10.1021/sc300142a.
2. Tek B. S., Yurdakal S., Özcan L., Augugliaro V., Loddo V., Palmisano G., N-doped anatase-rutile photocatalysts for aromatic aldehyde synthesis under UV, visible and solar irradiation (2014) *submitted*.
3. Palmisano G., Scandura G., Augugliaro V., Loddo V., Palmisano L., Tek B.S., Yurdakal, S., On the Unexpected Autocatalytic Photo-Oxidation of 2-Methoxybenzyl Alcohol and O₂ Strong Quenching Effect (2014) *submitted*.
4. Yurdakal S., Tek B.S., Değirmenci Ç., Soria J., Sanz J., Augugliaro V., Bellardita M., Loddo V., Palmisano G., Tuning the selectivity to aldehyde *via* pH regulation in the photocatalytic oxidation of 4-methoxybenzyl alcohol and vanillyl alcohol (2014), *under preparation*.

5. Palmisano G., Scandura, G., Augugliaro V., Loddo, V., Palmisano, L., Tek B.S., Yurdakal, S., Autocatalytic photo-oxidation of 2-methoxybenzyl alcohol and O₂ quenching therein (2014), *under preparation*.

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler:

1. Alagöz O., Yurdakal S., Tek B.S., Augugliaro V., Loddo V., Palmisano G., Palmisano L., Solar Energy Conversion to Chemicals: Photocatalytic Selective Oxidation of 5-(Hydroxymethyl)-2- furaldehyde to 2,5-Furandicarbaldehyde in Water by Using TiO₂ Nanoparticles International conference on *Solar Energy for World Peace, Istanbul, TURKEY 17-18-19 of August 2013*.

2. Scandura G., Palmisano G., Augugliaro V., Loddo V., Palmisano L., Tek B.S., Yurdakal S., Finecat 2014, Autocatalytic photo-oxidation of 2-methoxybenzyl alcohol and O₂ quenching therein, International conference on ‘‘Symposium on heterogeneous catalysis for fine chemicals, 67-68 pp., *Palermo, ITALY, 2-3 April 2014*.

3. Palmisano L., Scandura G., Palmisano G., Augugliaro V., Loddo V., Yurdakal S., and Tek B.S., ‘‘ Autocatalytic photo-oxidation of 2-methoxybenzyl alcohol and O₂ quenching therein’’ *SPEA 8 8th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications, Thessaloniki, GREECE, 25-28 June 2014*.

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler:

1. Özcan L., Efe E., Telek A., Tek B.S., Yurdakal S., Vanilin ve *p*-anisaldehitin TiO₂ elektrotlar kullanılarak foto-elektro katalitik sentezi ‘‘III. Ulusal Uygulamalı Elektrokimya Lisansüstü Yaz Okulu ve Çalıştayı’’ *Balıkesir/Ayvalık, TÜRKİYE 3-7 Haziran 2014*.

Projeler ve projelerde yaptığı görevler:

1. *Araştırmacı. Tübitak projesi.* Proje no: 111T489, ‘‘Yeşil Sentez: Azot katkılanmış TiO₂ katalizörleri kullanılarak aromatik alkollerin güneş ışığı altında ve sulu ortamda karbonil bileşiklerine seçici fotokatalitik yükseltgenmeleri’’. 01/11/2011-01/04/2014

2. *Araştırmacı. Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi (BAP)* 12.FEN.BİL.06 5-(Hidroksimetil)-2-Furaldehit’in Laboratuvar Sentezi TiO₂ Nanoparçacıklar İle Fotokatalitik Yükseltgenmesi, , 22/12/2012-../07/2014

Ödüller:

1. Erasmus Staj Hareketliliği Değişim Programı Bursu: Palermo Üniversitesinde; (“Schiavello-Grillone” Photocatalysis Group, Dipartimento di Energia, Ingegneria dell’Informazione e Modelli Matematici (DEIM), Università degli Studi di Palermo, Viale delle Scienze (ed. 6), 90128 Palermo, Italy) **18/06/2013-18/09/2013**

2. TÜBİTAK Bursu, Proje no: 111T489, “Yeşil Sentez: Azot katkılanmış TiO₂ katalizörleri kullanılarak aromatik alkollerin güneş ışığı altında ve sulu ortamda karbonil bileşiklerine seçici fotokatalitik yükseltgenmeleri”. (01/11/2011-01/11/2014) *Kasım 2011 ile Nisan 2014 arasında burs almıştır.*

3. Ulusal kongrede en iyi poster ödülü (3 poster paylaştı). Özcan L., Efe E., Telek A., Tek B.S., Yurdakal S., ‘‘ Vanilin ve *p*-anisaldehitin TiO₂ elektrotlar kullanılarak foto-elektro katalitik sentezi’’ *III. Ulusal Uygulamalı Elektrokimya Lisansüstü Yaz Okulu ve Çalıştayı ’’ Balıkesir/Ayvalık, TÜRKİYE 3-7 Haziran 2014.*

Aldığı atıflar:

1. Yurdakal S., Tek B.S., Alagöz O., Augugliaro V., Loddo V., Palmisano G., Palmisano L., ‘‘Photocatalytic Selective Oxidation of 5-(Hydroxymethyl)-2-furaldehyde to 2,5-Furandicarbaldehyde in Water by Using Anatase, Rutile, and Brookite TiO₂ Nanoparticles’’ *ACS Sustainable Chem. Eng.* **1 (2013), 456-461.** 4 Atıf (Web of Science)

Kullandığı ve deneyim sahibi olduğu analitik cihazlar:

HPLC Cihazı; Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi, Shimadzu HPLC (Prominence LC-20A model and SPD-M20A Photodiode Array Detector)

TOC Cihazı; Toplam Organik Karbon Cihazı, (5000A Shimadzu TOC analiz cihazı)

UV Spektrofotometre Cihazı; Shimadzu UV-2101PC

XRD Cihazı; X-Ray Foto-elektron Spektrofotometresi (Philips marka difraktometre)

FT-IR Spektrofotometre Cihazı; Perkin Elmer spectrum BX FT-IR cihazı