

**BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİR BOYUTLU TİTANYUM DİOKSİT NANOYAPILARININ SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK AKTİVİTESİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Sinem MALÇOK**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**KASIM 2019**



**BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİR BOYUTLU TİTANYUM DİOKSİT NANOYAPILARININ SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK AKTİVİTESİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Sinem MALÇOK  
(162080505)**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Halit Levent HOŞGÜN  
Eş Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Meryem Türkay AYTEKİN AYDIN**

**KASIM 2019**

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 162080505 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Sinem MALÇOK , ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “BİR BOYUTLU TİTANYUM DİOKSİT NANOYAPILARININ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK AKTİVİTESİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** **Dr. Öğr. Üyesi Halit Levent HOŞGÜN** .....  
Bursa Teknik Üniversitesi

**Eş Danışman :** **Dr. Öğr. Üyesi Meryem Türkay AYTEKİN AYDIN** .....  
Eskişehir Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :** **Doç. Dr. Hülya KOYUNCU** .....  
Bursa Teknik Üniversitesi

**Dr. Öğr. Üyesi Burçin ATILGAN TÜRKMEN** .....  
Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

**Savunma Tarihi :** 13 Kasım 2019

**FBE Müdürü :** **Doç. Dr. Murat ERTAŞ** .....  
Bursa Teknik Üniversitesi ...../...../.....

## İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Sinem MALÇOK

İmzası :

X X X X



*Aileme,*

## ÖNSÖZ

Lisansüstü eğitimim süresince bana yol gösteren, bilgisini ve tecrübesini benden esirgemeyen, tez çalışmamın tüm aşamalarında özveri gösterdiğinden dolayı danışman hocam sayın Dr. Öğr. Üyesi Halit Levent HOŞGÜN'e,

Laboratuvar çalışmalarımın her aşamasında yardımcı olan, tez yazımı esnasında bilgi ve yardımlarını esirgemeyen , her zaman moral vererek destek olan Arş. Gör. Ayşe Gül TÜRE 'ye,

SEM ve XRD analizleri için yardımcı olan eş danışmanım Dr.Öğr. Üyesi Meryem Türkay AYTEKİN AYDIN'a

Lisansüstü eğitime başlamam konusunda beni gönülden destekleyen ve her türlü imkanı sunan Zafer MİLLİ'ye,

Hayatım boyunca bana her konuda güvenen, sevgi, şefkat ve ilgisini benden bir an olsun esirgemeyen, karamsar olduğum zamanlarda sabırla yoluma ışık tutan annem Suna MALÇOK ve babam İbrahim MALÇOK'a çok teşekkür ederim.

Kasım 2019

Sinem Malçok

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER .....	vi
KISALTMALAR .....	viii
SEMBOLLER .....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xii
ÖZET.....	xiii
SUMMARY .....	xiv
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL TEMELLER.....</b>	<b>3</b>
2.1 Nanomalzemeler.....	3
2.1.1 0 Boyutlu nanomalzemeler .....	4
2.1.2 1 Boyutlu nanomalzemeler .....	5
2.1.3 2 Boyutlu nanomalzemeler .....	6
2.1.4 3 Boyutlu nanomalzemeler .....	7
2.2 Titanyum Dioksit (TiO <sub>2</sub> ) .....	8
2.3 TiO <sub>2</sub> Nanotüpleri .....	9
2.3.1 TiO <sub>2</sub> nanotüp sentez yöntemleri.....	9
2.3.1.1 Hidrotermal sentez .....	9
2.3.1.2 Anodik oksidasyon yöntemi.....	10
2.3.1.3 Şablon sentez yöntemi .....	11
2.3.2 Karakterizasyon teknikleri .....	14
2.3.2.1 X ışını kristalografisi (XRD).....	14
2.3.2.2 Azot adsorpsiyon desorpsiyon yöntemi .....	16
2.3.2.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) .....	16
2.4 Fotokatalitik Uygulamalar.....	17
<b>3. LİTERATÜR ÖZETİ .....</b>	<b>20</b>
<b>4. MATERYALVE YÖNTEM.....</b>	<b>26</b>
4.1 Materyal .....	26
4.2 TNT'lerin Hidrotermal Yöntemle Sentezi .....	26
4.3 Karakterizasyon.....	28
4.4 Fotokatalitik Uygulamalar.....	28
<b>5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>31</b>
5.1 Hidrotermal Yöntemle TNT Sentezine Sıcaklık Etkisi .....	31
5.1.1 XRD sonuçları.....	31
5.1.2 Yüzey özellikleri karakterizasyon sonuçları .....	31
5.1.3 Fotokatalitik aktivite sonuçları.....	38
5.1.4 SEM sonuçları.....	39
5.2 Hidrotermal Reaksiyonda Süre Etkisi .....	40
5.2.1 XRD sonuçları.....	40



5.2.2 Yüzey özellikleri karakterizasyon sonuçları .....	41
5.2.3 Fotokatalitik aktivite sonuçları.....	45
5.2.4 SEM sonuçları.....	46
5.3 Hidrotermal Reaksiyonda Başlangıç TiO <sub>2</sub> Miktarının Etkisi.....	47
5.3.1 XRD sonuçları.....	47
5.3.2 Yüzey özellikleri karakterizasyon sonuçları .....	48
5.3.3 Fotokatalitik aktivite sonuçları.....	51
5.3.4 SEM sonuçları.....	52
<b>6. SONUÇLAR .....</b>	<b>54</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>56</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>62</b>



## **KISALTMALAR**

<b>BET</b>	: Brauner Emmet Teller
<b>IUPAC</b>	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>TNT</b>	: TiO <sub>2</sub> Nanotüpler
<b>XRD</b>	: X ışınları difraktometresi



## SEMBOLLER

$\lambda$	: Dalga boyu
$\Theta$	: Bragg açısı
$e^-$	: Elektron
$h^+$	: Boşluk
$h\nu$	: Işık enerjisi
$OH\cdot$	: Hidroksil radikali
$O_2^-$	: Süperoksit radikali
$P/P_0$	: Bağlı basınç

## ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
<b>Çizelge 2.1</b> : TiO <sub>2</sub> nanotüplerinin sentez yöntemlerinin karşılaştırılması . . . . .	<b>13</b>
<b>Çizelge 4.1</b> : Sentezlenen katalizörlerin kodları ve sentez koşulları. . . . .	<b>27</b>
<b>Çizelge 5.1</b> : Farklı sıcaklıklarda hidrotermal yöntemle sentezlenen TiO <sub>2</sub> nanotüplerinin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapının karşılaştırılması . . . . .	<b>38</b>
<b>Çizelge 5.2</b> : Farklı sıcaklıklarda sentezlenen TiO <sub>2</sub> nanotüp kullanılarak yapılan fotokatalitik metilen mavisi % bozunma değerleri. . . . .	<b>39</b>
<b>Çizelge 5.3</b> : 150°C'de farklı sürelerde hidrotermal yöntemle sentezlenen TiO <sub>2</sub> nanotüplerinin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapının karşılaştırılması . . . . .	<b>45</b>
<b>Çizelge 5.4</b> : Farklı sürelerde sentezlenen TiO <sub>2</sub> nanotüp kullanılarak yapılan fotokatalitik metilen mavisi % bozunma değerleri . . . . .	<b>46</b>
<b>Çizelge 5.5</b> : 150°C'de 24 saatte farklı TiO <sub>2</sub> başlangıç miktarları ile hidrotermal yöntemle sentezlenen TiO <sub>2</sub> nanotüplerinin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapının karşılaştırılması. . . . .	<b>51</b>
<b>Çizelge 5.6</b> : Farklı başlangıç miktarlarında sentezlenen TiO <sub>2</sub> nanotüp kullanılarak yapılan fotokatalitik metilen mavisi % bozunma değerleri . . . . .	<b>52</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1 : Nanomalzemelerin boyutsal sınıflandırılması ve özellikleri .....	4
Şekil 2.2 : Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile çeşitli araştırma grupları tarafından sentezlenen farklı tip 0D nano malzemelerden alınan görüntüler .....	5
Şekil 2.3 : Çeşitli araştırma grupları tarafından sentezlenen farklı tipteki 1D nano malzemelerin SEM görüntüleri .....	6
Şekil 2.4 : Çeşitli araştırma grupları tarafından sentezlenen 2D nano malzemelerin tipik SEM ve TEM görüntüleri .....	7
Şekil 2.5 : Farklı araştırma grupları tarafından sentezlenen farklı tipteki 3D nano malzemelerin tipik SEM ve TEM görüntüleri .....	7
Şekil 2.6 : TiO <sub>2</sub> kristal yapıları .....	8
Şekil 2.7 : Anodizasyon düzeneğinin gösterimi .....	11
Şekil 2.8 : (a) Bir Debye-Scherrer toz kamera, (b) toz kamerasının şematik diyagramı, (c) tabedildikten sonra film şeridinin görünümü .....	15
Şekil 2.9 : İletken, yalıtkan ve yarı iletken malzemelerin bant enerji seviyeleri .....	18
Şekil 2.10 : Fotokatalitik sistemlerin genel mekanizması .....	19
Şekil 4.1 : TiO <sub>2</sub> nanotüp sentezinde işlem basamakları .....	28
Şekil 4.2 : Kullanılan fotokatalitik reaktör sisteminin şematik gösterimi .....	29
Şekil 4.3 : Birim alana etki eden UV- C ışık enerjisi ölçüm sonuçları .....	29
Şekil 5.1 : Başlangıç TiO <sub>2</sub> , 150°C, 140°C, 130°C, 120°C, 110°C'de 24 saat süreyle hazırlanan TiO <sub>2</sub> nanotüplerinin X ışını kırınım deseni .....	32
Şekil 5.2 : IUPAC tarafından yapılan fiziksel adsorpsiyon izoterm sınıflandırılması .....	33
Şekil 5.3 : IUPAC tarafından yapılan histerezis döngülerinin sınıflandırılması .....	34
Şekil 5.4 : 150°C' de 24 saat süreyle hazırlanan TiO <sub>2</sub> nanotüpün BET adsorpsiyon izotermi .....	34
Şekil 5.5 : 140°C' de 24 saat süreyle hazırlanan TiO <sub>2</sub> nanotüpün BET adsorpsiyon izotermi .....	35
Şekil 5.6 : 130°C' de 24 saat süreyle hazırlanan TiO <sub>2</sub> nanotüpün BET adsorpsiyon izotermi .....	35
Şekil 5.7 : 120°C' de 24 saat süreyle hazırlanan TiO <sub>2</sub> nanotüpün BET adsorpsiyon izotermi .....	35
Şekil 5.8 : 110°C' de 24 saat süreyle hazırlanan TiO <sub>2</sub> nanotüpün BET adsorpsiyon izotermi .....	36
Şekil 5.9 : 150°C' de 24 saat süreyle hazırlanan TiO <sub>2</sub> nanotüpün gözenek boyutu dağılımları .....	36
Şekil 5.10 : 140°C' de 24 saat süreyle hazırlanan TiO <sub>2</sub> nanotüpün gözenek boyutu dağılımları .....	37
Şekil 5.11 : 130°C' de 24 saat süreyle hazırlanan TiO <sub>2</sub> nanotüpün gözenek boyutu dağılımları .....	37

<b>Şekil 5.12</b> : 120°C' de 24 saat süreyle hazırlanan TiO <sub>2</sub> nanotüpün gözenek boyutu dağılımları .....	<b>37</b>
<b>Şekil 5.13</b> : 110°C' de 24 saat süreyle hazırlanan TiO <sub>2</sub> nanotüpün gözenek boyutu dağılımları .....	<b>38</b>
<b>Şekil 5.14</b> : Farklı sıcaklıklarda sentezlenen TiO <sub>2</sub> nanotüp kullanılarak yapılan fotokatalitik metilen mavisi bozunması sonrası alınan UV spektrumları .....	<b>39</b>
<b>Şekil 5.15</b> : Başlangıç TiO <sub>2</sub> ve 24 saat süresince farklı sıcaklıklarda sentezlenen TiO <sub>2</sub> nanotüplerin SEM görüntüleri .....	<b>40</b>
<b>Şekil 5.16</b> : Başlangıç TiO <sub>2</sub> ve 12, 24, 48 saatte 150°C'de hazırlanan TiO <sub>2</sub> nanotüplerinin X ışını kırınım deseni .....	<b>41</b>
<b>Şekil 5.17</b> : 150°C' de 12 saat süreyle hazırlanan TiO <sub>2</sub> nanotüpün BET adsorpsiyon izotermi .....	<b>42</b>
<b>Şekil 5.18</b> : 150°C' de 24 saat süreyle hazırlanan TiO <sub>2</sub> nanotüpün BET adsorpsiyon izotermi .....	<b>42</b>
<b>Şekil 5.19</b> : 150°C' de 36 saat süreyle hazırlanan TiO <sub>2</sub> nanotüpün BET adsorpsiyon izotermi .....	<b>42</b>
<b>Şekil 5.20</b> : 150°C' de 48 saat süreyle hazırlanan TiO <sub>2</sub> nanotüpün BET adsorpsiyon izotermi .....	<b>43</b>
<b>Şekil 5.21</b> : 150°C' de 12 saat süreyle hazırlanan TiO <sub>2</sub> nanotüpün gözenek boyutu dağılımları .....	<b>43</b>
<b>Şekil 5.22</b> : 150°C' de 24 saat süreyle hazırlanan TiO <sub>2</sub> nanotüpün gözenek boyutu dağılımları .....	<b>44</b>
<b>Şekil 5.23</b> : 150°C' de 36 saat süreyle hazırlanan TiO <sub>2</sub> nanotüpün gözenek boyutu dağılımları .....	<b>44</b>
<b>Şekil 5.24</b> : 150°C' de 48 saat süreyle hazırlanan TiO <sub>2</sub> nanotüpün gözenek boyutu dağılımları .....	<b>44</b>
<b>Şekil 5.25</b> : Farklı sürelerde sentezlenen TiO <sub>2</sub> nanotüp kullanılarak yapılan fotokatalitik metilen mavisi bozunması sonrası alınan UV spektrumları .....	<b>46</b>
<b>Şekil 5.26</b> : Başlangıç TiO <sub>2</sub> ve 150°C'de farklı sürelerde hidrotermal yöntemle sentezlenen TiO <sub>2</sub> nanotüplerin SEM görüntüleri.....	<b>47</b>
<b>Şekil 5.27</b> : Başlangıç TiO <sub>2</sub> ve 24 saatte 150°C'de farklı başlangıç miktarları ile hazırlanan TiO <sub>2</sub> nanotüplerinin X ışını kırınım deseni .....	<b>48</b>
<b>Şekil 5.28</b> : 150°C' de 24 saatte 1 g başlangıç miktarı ile sentezlenen TiO <sub>2</sub> nanotüpün BET adsorpsiyon izotermi .....	<b>49</b>
<b>Şekil 5.29</b> : 150°C' de 24 saatte 2 g başlangıç miktarı ile sentezlenen TiO <sub>2</sub> nanotüpün BET adsorpsiyon izotermi .....	<b>49</b>
<b>Şekil 5.30</b> : 150°C' de 24 saatte 3 g başlangıç miktarı ile sentezlenen TiO <sub>2</sub> nanotüpün BET adsorpsiyon izotermi .....	<b>49</b>
<b>Şekil 5.31</b> : 150°C' de 24 saatte 1 g başlangıç miktarı ile sentezlenen TiO <sub>2</sub> nanotüpün gözenek boyutu dağılımları .....	<b>50</b>
<b>Şekil 5.32</b> : 150°C' de 24 saatte 2 g başlangıç miktarı ile sentezlenen TiO <sub>2</sub> nanotüpün gözenek boyutu dağılımları .....	<b>50</b>
<b>Şekil 5.33</b> : 150°C' de 24 saatte 3 g başlangıç miktarı ile sentezlenen TiO <sub>2</sub> nanotüpün gözenek boyutu dağılımları .....	<b>51</b>
<b>Şekil 5.34</b> : Farklı başlangıç miktarlarında sentezlenen TiO <sub>2</sub> nanotüp kullanılarak yapılan fotokatalitik metilen mavisi bozunması sonrası alınan UV spektrumları .....	<b>52</b>
<b>Şekil 5.35</b> : Başlangıç TiO <sub>2</sub> ve 150°C'de farklı başlangıç TiO <sub>2</sub> miktarı kullanılarak hidrotermal yöntemle sentezlenen TiO <sub>2</sub> nanotüplerin SEM görüntüleri .....	<b>53</b>

# BİR BOYUTLU TİTANYUM DİOKSİT NANOYAPILARININ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK AKTİVİTESİNİN İNCELENMESİ

## ÖZET

Nanoteknoloji; nanometre ölçeğindeki malzemelerin tasarımı, üretimi, karakterizasyonu ve bu malzemelerden elde edilen fonksiyonel sistemlerin uygulamalarını inceleyen ve hızla gelişen disiplinler arası araştırma-geliştirme faaliyetlerinin tümünü ifade etmektedir.

Bu çalışmada nanotüplerin üretiminde de kullanılan, templete metodu, anodik oksidasyon ve hidrotermal sentez gibi üç ana yaklaşım incelenmiştir.

Hidrotermal sentez ile üretilen  $TiO_2$  nanotüplerinin; katmanlı duvarlı nanotübüler yapısı, yüksek yüzey alanı, iyon değiştirme kabiliyeti ve fotokatalitik aktivite gibi benzersiz fizikokimyasal özellikleri nedeniyle fotokatalitik uygulamalarda büyük ilgi gördüğü sonucuna varılmıştır. Yapılan ön araştırmalar sonucunda ise hidrotermal yöntemle karar verilmiş ve sentez koşullarında yapılan değişimlerin etkisi incelenmiştir. (sentez sıcaklığının değişimi, süresinin değişimi, başlangıç miktarının değişimi)

Elde edilen  $TiO_2$  nanotüplerin XRD, SEM ve Azot Adsorpsiyon Desorpsiyon Yöntemleri ile kristal faz ve yüzey özellikleri karakterize edilmiş, metilen mavisi bozunması ile fotokatalitik aktiviteleri test edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:**  $TiO_2$  Nanotüp, Hidrotermal Yöntem, SEM, XRD, Azot Adsorpsiyon Desorpsiyon Yöntemi, Fotokatalitik Aktivite

# **SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF ONE DIMENSIONAL TITANIUM DIOXIDE NANOSTRUCTURES**

## **SUMMARY**

Nanotechnology; it refers to all rapidly developing interdisciplinary research and development activities that examine the design, production, characterization and application of functional systems derived from nanometer-scale materials

In this study, three main approaches which are used in the production of nanotubes, template method, anodic oxidation and hydrothermal synthesis are examined.

TiO<sub>2</sub> nanotubes produced by hydrothermal synthesis; Due to its unique physicochemical properties such as layered walled nanotubular structure, high surface area, ion exchange ability and photocatalytic activity, it has been found to be of great interest in photocatalytic applications. As a result of the preliminary researches, the hydrothermal method was decided and the effect of the changes in the synthesis conditions was examined. (change of synthesis temperature, change of duration, change of initial amount)

The characterization of the obtained TiO<sub>2</sub> nanotubes was performed by XRD, SEM and Nitrogen Adsorption Desorption Method surface area analysis.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub> Nanotube, Hydrothermal Method, SEM, XRD, Nitrogen Adsorption Desorption Method, Photocatalytic Activity



## 1. GİRİŞ

Nano, fiziksel bir büyüklüğün milyarda biri anlamına gelen bir sözcüktür. Nanoteknoloji terimi, metrenin milyonda birini ifade eden nanometre birimine dayanmaktadır. Kullanılabilecek boyutta bir nano yapı yaklaşık 1-100 nm arasındadır. Nanoteknoloji ise 100 nanometreden daha küçük boyuttaki malzeme, sistem ve cihazlarla ilgilenmektedir [1].

Nanoteknolojinin hedefleri arasında, nanometre boyutunda yapıların fiziksel özelliklerinin belirlenmesi, nanometre ölçekli yapıların analiz edilmesi, orijinal ve geliştirilmiş malzeme özellikleri üretim süreçlerinin elde edilmesi, daha hafif, daha dayanıklı, daha hızlı yapıların denenmesi, daha az miktarda malzeme ve enerji kullanımı sayılmaktadır.

Nanometre boyutundaki malzemelerin tasarımının yapılması, üretilmesi, karakterizasyonu ve üretilen malzemelerden elde edilen sistemlerin uygulamalarını analiz eden, hızlı gelişen disiplinler arası araştırma geliştirme faaliyetlerinin tamamını kapsamaktadır. Moleküler ve atom boyutlarındaki yapıların ticari şekilde kullanılabilecek şekilde düzenlenerek üretilmesi olarak da tanımlanabilir.

Nanotüpler 1 boyutlu nanomalzemelerdir. Geniş yüzey alanı ve gözenek hacmine sahiplerdir, iyon değiştirme yeteneği yüksektir, hızlı bir şekilde uzun mesafeden elektron taşıma kapasiteleri vardır. Boy yüksekliği, çap oranı fazla olduğu için ışık absorpsiyon kapasitesi yüksektir. Fizikokimyasal özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır [2]. Ayrıca 1 boyutlu nanotüp simetrisine sahip nanomalzemelerin yakıt hücreleri ve su fotolizi üzerinde yüksek potansiyelde uygulama sunması, yüksek yüzey alanına bağlı fiziksel ve kimyasal özellikleri artırması nedeniyle verimli oldukları kanıtlanmıştır. Bunun sebebi boyut, şekil ve gözenek yapısının fotoaktiviteyi arttırmak için en önemli değişkenler olmasıdır [3]. 1 boyutlu yapılar arasındaki yüksek porozite, verimliliği arttıran yüzey alanı ile gelişmiş elektrik, termal, optik ve mekanik özellikleri sundukları için tüp ve boşluklu yapılar yeni teknolojik uygulamalar için talep edilmektedir [4,5].

TiO<sub>2</sub> nanopartiküller yüksek fotokatalitik özellikleri, kimyasal kararlılıkları, toksik olmamaları ve nispeten düşük fiyatları nedeniyle gelecek vadeden bir fotokatalizördür [3].

TiO<sub>2</sub> doğada rutil, anataz, brokit şeklinde üç farklı fazda bulunabilmektedir. En fazla görünen fazları ise rutil ve anatazdır. TiO<sub>2</sub> malzemesinin rutil fazı yüksek sıcaklıklarda kararludur. Nano ölçekte, sentetik ve doğal örneklerde ise anataz ve brokit fazı yaygındır. Anataz ve rutil tetragonal, brokit ise ortorombik yapıdadır.

TiO<sub>2</sub> nanopartiküller ilk defa 1996 yılında Hoyer tarafından şablon (template) yöntemiyle üretilmiştir [6]. Sonrasında 1998 yılında Kasuga ve çalışma arkadaşları ilk defa hidrotermal yöntemle TiO<sub>2</sub> nanotüp üretmişlerdir [7]. Elektrokimyasal anodizasyon yöntemiyle TiO<sub>2</sub> nanotüp üretimi ise ilk defa 2001 yılında Gong vd. tarafından yapılmıştır [8]. Bu yöntemlerden farklı olarak sol-gel yöntemi, mikrodalga ve solvotermal gibi farklı yöntemlerle de TiO<sub>2</sub> nanotüp üretimi gerçekleştirilebilmektedir.

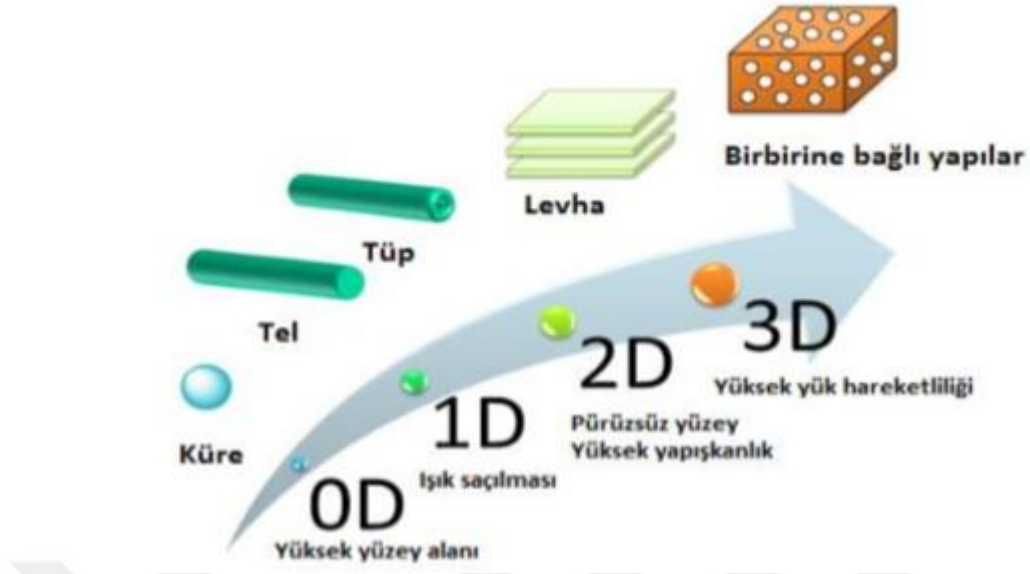
Bu çalışmada yapılan ön araştırmalar sonucunda ise hidrotermal yöntemle karar verilmiş ve sentez koşullarında yapılan değişimlerin (hidrotermal sıcaklık, süre, başlangıç TiO<sub>2</sub> miktarı) etkisi incelenmiştir. Elde edilen TiO<sub>2</sub> nanotüplerin karakterizasyonu ise XRD (X ışını kristalografisi), BET (Brunauer-Emmett-Teller yöntemi), SEM (taramalı elektron mikroskobu) ile yapılmıştır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1 Nanomalzemeler

Nanoyapıların çeşitliliğine sebep olan en önemli özellik boyutlarıdır. “Nano” kelimesi Yunanca “nanos” kelimesinden gelmektedir ve anlamı cücedir [9]. Bu "nano" kelimesi,  $10^{-9}$  sayısını, yani herhangi bir birimin milyarda birini belirtmek için kullanılmaktadır. Son yirmi yılda yüzlerce yeni nanomalzeme elde edildiği için bir sınıflandırma ihtiyacı doğmuştur. Nanomalzemeleri ilk sınıflandırma fikrini 1995'te Gleiter öne sürmüştür, 2000 yılında Skorokhod tarafından açıklanmıştır [10,11]. Gleiter ve Skorokhod 0, 1 ve 2 boyutlu malzemeleri açıklamış fakat bazı 3 boyutlu yapıları tam olarak açıklayamamışlardır. Bu nedenle, Pokropivny ve Skorokhod, nanomalzemeler için daha geniş bir sınıflandırma şeması düzenlemişlerdir [12].

Nanomalzemelerde elektron taşınım hızı, yönü yapı boyutlarına direkt bağlı olduğundan nanoparçacıkların fiziksel ve kimyasal özellikleri parçacıkların biçiminden ciddi derecede etkilenmektedir. Nanomalzemeler özelliklerine göre sıfır boyutlu, bir boyutlu, iki boyutlu ve üç boyutlu nanoyapılar olmak üzere dört ana grupta sınıflandırılmaktadırlar. Şekil 2.1'de boyutsal yapılarına göre bazı nanomalzemelerin sınıflandırılması ve boyutsal yapılarından kaynaklanan özellikleri belirtilmiştir. 0 boyutlu nanomalzemeler; moleküller, fullerenler, kümeler, halkalar, partiküller, zerrecikler, tozlardır. 1 boyutlu nanomalzemeler; nanotüpler, iğneler, yaylar, fiberler, spiraller, kayışlar, kolonlar, filamentlerdir. 2 boyutlu nanomalzemeler; ince üst üste tabakalanmış zerrecikler veya gömülmüş tabakalardır. 3 boyutlu nanomalzemeler; eşit nanoboyutlarda zerreciklerden oluşan nanofaz malzemelerdir.



**Şekil 2.1:** Nanomalzemelerin boyutsal sınıflandırılması ve özellikleri [2].

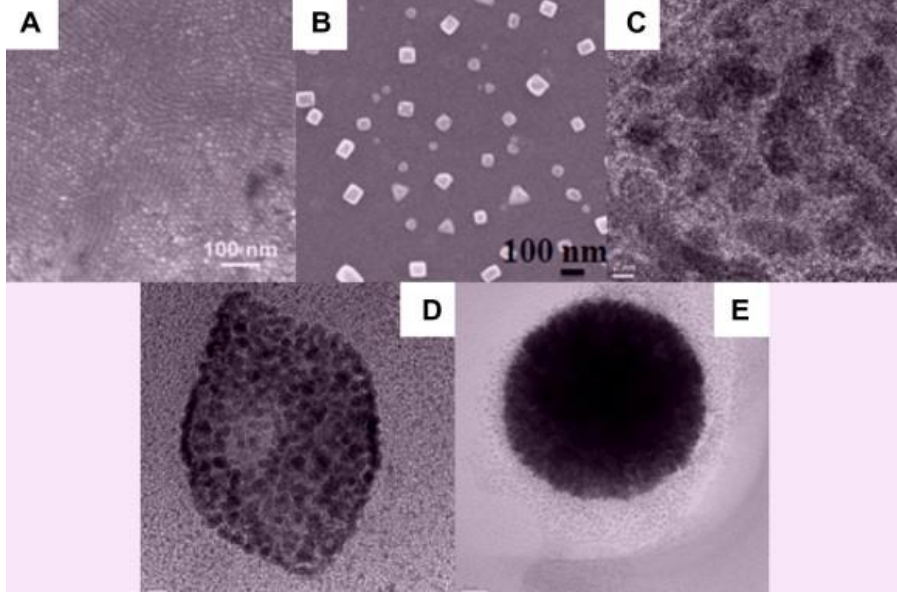
### 2.1.1 0 boyutlu nanomalzemeler

0 boyutlu nanoyapılar 3 boyutta da nanometre ölçeğinde olan yapılardır ve serbest elektron hareketlilikleri 3 boyutta da sınırlanmıştır. Geniş yüzey alanları nedeniyle yüksek katalitik aktiviteye ve ışık soğurma kapasitesine sahiptirler. 0 boyutlu nanomalzemeler nanotoz veya nanodispersiyon şeklinde, birbirinden izole halde bulunan malzemelerdir.

Son 10 yılda, 0 boyutlu nanomalzemeler alanında önemli ilerlemeler kaydedilmiş ve istenen boyutlarda üretmek için çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler geliştirilmiştir. Fullerenler, kuantum noktaları, nanoküreler gibi yapılar bu gruba girmektedir.

Şekil 2.2' de çeşitli araştırma grupları tarafından sentezlenmiş; tek tip partikül dizileri (kuantum noktaları), heterojen partikül dizileri, çekirdek-kabuk kuantum noktaları ve içi boş küreler gibi 0 boyutlu nanomalzemeler gösterilmiştir [13-17].

Kuantum noktaları; lazerler, ışık yayan diyotlar ve tek elektronlu transistörler gibi sistemlerde kullanılırken; fullerenler güneş ve yakıt hücrelerinde, plastik malzemelere katkı olarak kullanılmaktadır.



**Şekil 2.2:** Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile farklı araştırma grupları tarafından sentezlenen çeşitli 0 boyutlu nanomalzemelerden alınan görüntüler. (A) kuantum noktaları, (B) nanopartiküller diziler, (C) çekirdek-kabuk nanoparçacıklar, (D) boşluklu küpler ve (E) nanoküre [13-17].

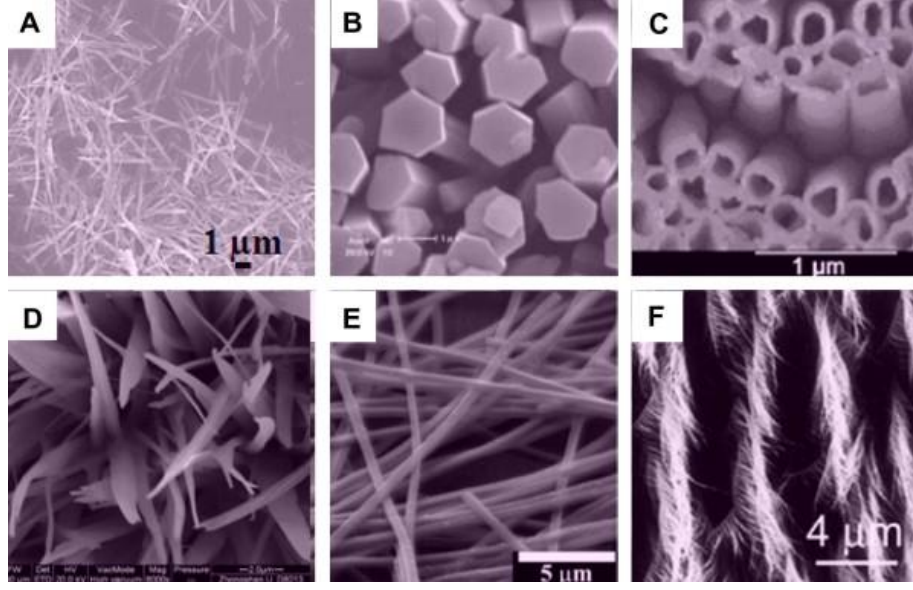
### 2.1.2 1 boyutlu nanomalzemeler

1 boyutlu nanomalzemelerin 2 boyutu nanometre ölçeğindedir ve serbest elektron hareketliliği tek yönde olmakla beraber 2 boyutta sınırlanmıştır.

Son yıllarda 1 boyutlu nanomalzemelerin araştırma geliştirme faaliyetlerindeki önemlerinden dolayı ilgi artmıştır ve yeni uygulamalar geliştirilmiştir. Genel olarak, 1 boyutlu nanomalzemelerin nano ölçekteki çok sayıda yeni olayı araştırmak için ideal malzemeler olduğu kabul edilmektedir.

Nanotüpler, nanoteller, nanoçubuklar, nanoşeritler gibi yapılar 1 boyutlu nanomalzemeler olarak sınıflandırılmaktadır. Nanotüpler geniş yüzey alanları nedeniyle yüksek adsorbsiyon kapasitesine sahiptir. Nanotüpler gibi 1 boyutlu nanomalzemelere ilgi Iijima'nın öncül çalışmasından sonra daha da artmıştır [18]. 1 boyutlu nanomalzemelerin nanoelektronik, nanokompozit malzemeler, alternatif enerji kaynakları ve ulusal güvenlikte önemli kullanım alanları bulunmaktadır [19].

Şekil 2.3'te nanoteller, nanorotlar, nanotüpler, nanofilmler, nanoşeritler gibi 1 boyutlu nanomalzemelerden örnekler gösterilmiştir [20-27].



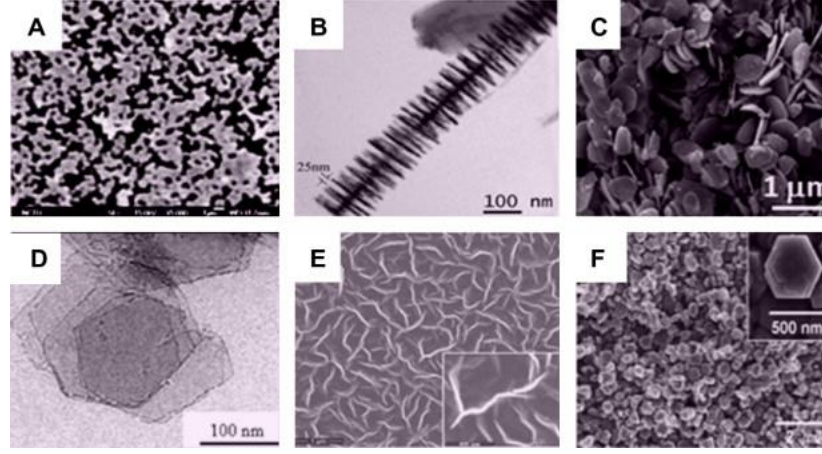
**Şekil 2.3:** Farklı araştırma grupları tarafından sentezlenen çeşitli 1 boyutlu nanomalzemelerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri. (A) nanoteller, (B) nanorotlar, (C) nanotüpler, (D) nanofilmler, (E) nanoşeritler ve (F) hiyerarşik nanoyapılar [20-27].

### 2.1.3 2 boyutlu nanomalzemeler

2 boyutlu nanomalzemeler nanolevhalar, nanoduvarlar, nanodiskler, nanoplakalar ve nanoprizmalar gibi tek boyutu nanometre ölçeğinde olan yapılardır. Nanolevhalar yüksek yapışkanlık ve pürüzsüzlük gösterirler ve bu özelliklerinden dolayı yüksek pürüzsüzlüğe sahip kir tutmayan yüzey kaplamalarında kullanılmaktadırlar. 2 boyutlu nanomalzemeler nanotaşıyıcı ve nanoreaktör yapımının yanı sıra diğer nanomalzemeler için kalıp olarak da kullanılabilirler.

2 boyutlu nanomalzemelerin tek boyutu nanometre ölçeğindedir yani nanometrik boyut aralığı dışında iki boyuta sahiptir. Günümüzde iki boyutlu nanomalzemelerin kullanım alanları artmaktadır. Keşifleri grafen ile başlamış; nitrür, boron ve molibden disülfid gibi çeşitli malzemelerle devam etmiştir. Sensörler, fotokatalistler, nanokontüktörler, nano-reaktörler ve diğer malzemelerin 2 boyutlu yapıları için yeni uygulamalar geliştirmek için kullanılırlar.

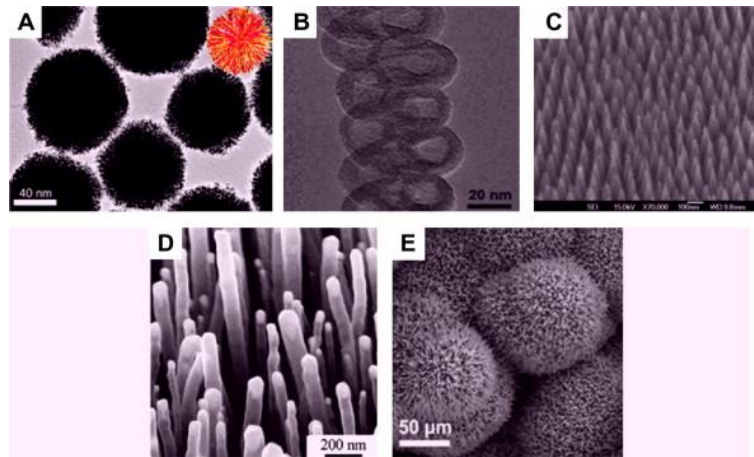
Şekil 2.4'te, bağlantılar (sürekli adalar), dallanmış yapılar, nanoprizmalar, nanoplakalar, nanolevhalar, nanoduvarlar ve nanodiskler gibi 2 boyutlu nanomalzemeler gösterilmiştir [28-32].



**Şekil 2.4:** Çeşitli araştırma grupları tarafından sentezlenen 2 boyutlu nanomalzemelerin tipik SEM ve TEM görüntüleri. (A) bağlantılar (sürekli adalar), (B) dallı yapılar, (C) nanolevhalar, (D) nanolevhalar, (E) nanodivarlar ve (F) nanodiskler [28-32].

### 2.1.4 3 boyutlu nanomalzemeler

3 boyutlu yapıların toplam ölçüleri üç boyutta mikron düzeyindedir ve serbest elektronlar için hareket sınırlaması bulunmamaktadır. 3 boyutlu nanomalzemelere örnek olarak birbiri içerisine dağılmış nanoparçacık yığınları, nanotel demetleri, çoklu katmanlardan oluşan nanotüpler ve nanoağaçlar gösterilebilir. 3 boyutlu nanomalzemelerin geniş uygulama alanları bulunmaktadır. Bunlar; fotokatalizörler, güneş ve yakıt hücreleri, gaz sensörleri, süperkapasitörler, manyetik malzemelerdir [33-36]. Şekil 2.5'te, nanotoplar (dendritik yapılar), nanobobinler ve nano çiçekler gibi tipik 3D nanomalzemeler göstermektedir [37-41].



**Şekil 2.5:** Farklı araştırma grupları tarafından sentezlenen farklı tipteki 3 boyutlu nanomalzemelerin tipik SEM ve TEM görüntüleri. (A) Nanotoplar (dendritik yapılar), (B) nanokangallar, (C) nanokoniler, (D) nanosütunlar ve (E) nanoçiçekler [37-41].



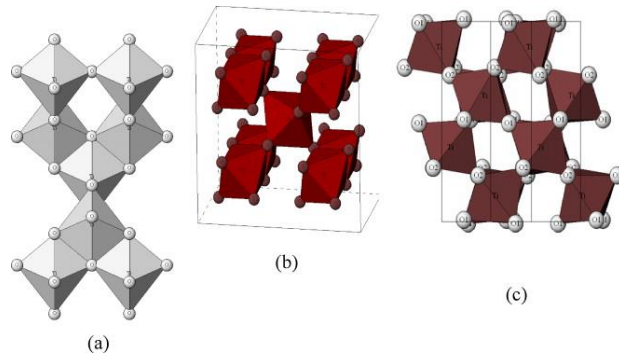
## 2.2 Titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>)

Titanyum dioksidin, yüksek oksidasyon kapasitesi, geniş bant aralığı, toksik olmaması, düşük maliyetli üretilmesi, yaygın kullanılabilirliği ve uzun süreli stabilitesi nedeniyle en umut verici fotokatalist olduğuna inanılmaktadır [42]. Geniş kullanım alanı nedeniyle, koku giderimi, antibakteriyel koruma, kirlenme önleyici koruma, su arıtımı, emisyon gazı arıtımı vb. dahil çevresel temizleme alanına titanyum oksit fotokatalizörü uygulanabilir.

TiO<sub>2</sub> doğada anataz, rutil ve brokit olmak üzere üç farklı fazda bulunmaktadır. Brookit fazının kullanımı pratik değildir çünkü oldukça düşük sıcaklıklarda kararlıdır. Bu sebeple en fazla görülen fazları rutil ve anatazdır. Rutile göre anataz fazının fotokatalitik etkinliği yüksek olduğu için daha yaygın şekilde araştırılmaktadır.

Yüksek sıcaklıklarda TiO<sub>2</sub> malzemesinin rutil fazı kararlıdır, ancak ince taneli (nano boyutta) doğal ve sentetik örneklerde anataz ve brokit fazı yaygındır. Rutil ve anataz fazı tetragonal yapıdayken brokit ortorombiktir.

Şekil 2.6'da görüldüğü gibi üç TiO<sub>2</sub> yapısında da her bir Ti<sup>4+</sup> iyonunun 6 tane O<sup>2-</sup> iyonu tarafından çevrelendiği TiO<sub>6</sub> oktahedral zincirlerinden meydana gelir. Brookit çoğunlukla minerallerde bulunan bir yapıdır. Fotokatalizör olarak ise çoğunlukla anataz yapıları kullanılmaktadır. Bunun nedeni anatazın eşik enerjisinin 3.2 eV olması ve 388 nm'den düşük dalga boylarındaki ışınları absorblayabilmesidir. Rutil yapıları ise 413 nm ve daha da düşük dalga boylarındaki ışınları absorblayabilmektedir. Bu nedenle anataz rutilden daha yüksek fotokatalitik aktivite göstermektedir [43-44].



Şekil 2.6: TiO<sub>2</sub> kristal yapıları (a) brokit, (b) anataz ve (c) rutil [44].



## 2.3 TiO<sub>2</sub> Nanotüpleri

Nanotüpler geniş yüzey alanları nedeniyle yüksek adsorbsiyon kapasitesine sahiptir. Aralarında en yaygın olarak kullanılan nanomalzeme ise TiO<sub>2</sub> nanotüpleridir. TiO<sub>2</sub>'nin düşük olan maliyeti, yarı iletken özelliğe sahip olması, toksik özellik göstermemesi; titanyum dioksit nanotüplerinin fotokatalitik ve fotovoltatik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmasına yol açmıştır.

TiO<sub>2</sub> nanotüplerinin yaygın kullanım alanlarından bazıları şunlardır:

- Fotokatalitik prosesler
- Enerji dönüşümü ve depolama
- Medikal uygulamalar
- Manyetik malzemeler

### 2.3.1 TiO<sub>2</sub> nanotüp sentez yöntemleri

#### 2.3.1.1 Hidrotermal sentez

Hidrotermal sentez yöntemi nanoyapılı inorganik malzemelerin sentezlenmesinde kolay ve daha az maliyetli bir yöntemdir. Bu yöntem, bir otoklav içerisinde suyun kaynama noktasının üstünde olan bir sıcaklıkta ve çözelti içerisinde çözünen malzemenin kristalleşmesine neden olabilecek bir basınçta sulu bir çözelti ile gerçekleşir. TiO<sub>2</sub> sentezi 200 °C'den düşük sıcaklık ve 100 bar'dan düşük basınç koşullarında genellikle küçük otoklav teflon kaplarda gerçekleştirilir. 150 °C altındaki sıcaklıklarda olmasına rağmen istenen boyut ve şekle sahip TiO<sub>2</sub> parçacıkları hidrotermal sistem ile elde edilebilir. Bu sentez yönteminde yüksek basınç ortamını oluşturmada su önemli bir rol oynamaktadır. Sistem ısıtıldığı zaman buhar basıncı artar, daha sonra çözeltideki iyonlar yükselir. Bu şartlarda iyonlar oda sıcaklığında suda çözünmeyen kristal oluşumuna yol açan bir yeniden kristalleşme prosesi meydana getirir. NaOH, KOH, HNO<sub>3</sub>, HCl, HCOOH ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibi çeşitli kimyasallar kristalin büyütülmesinde solvent olarak kullanılabilir [45]. Hidrotermal sentez hakkında literatürde pek çok farklı tanım bulunmaktadır.

1970 yılında Laudise hidrotermal büyüme sulu ortamda çevre şartlarına yakın ortamlarda gerçekleşen büyümedir şeklinde, 1973 yılında Lobachev ise yüksek sıcaklıklarda sulu ortamın yüksek basınç altında yeniden kristalleşmesi, 1985 yılında Rabenau 100 °C ve 1 Bar üzerinde sulu ortam içinde gerçekleşen heterojen

reaksiyonlar olarak, 1992 yılında Byrappa oda sıcaklığında, atmosfer basıncından daha yüksek basınçlarda herhangi bir heterojen reaksiyon olarak, 1994 yılında Roy hidrotermal sentezi 100 °C'den fazla ve 1 Atm'dan daha yüksek basınçlar altında katalizör içeren sulu ortamlar olarak, Yoshimura ise yüksek basınç ve sıcaklıkta (>100°C, >1atm) kapalı sistemlerde gerçekleşen sıvı çözeltiler olarak tanımlamışlardır [44,46-49]. 1998'de Kasuga ve çalışma arkadaşları hidrotermal yöntemle ilk kez şablon kullanmadan TiO<sub>2</sub> nanotüp sentezlemişlerdir. Amorf yapıdaki TiO<sub>2</sub>'yi derişik bir NaOH çözeltisi içinde çözüp politetrafloroetilen (PTFE) kaplı kesikli bir reaktörde yüksek sıcaklıklara ısıtmışlar, ardından su ve HCl ile yıkama yapmışlardır [6]. TiO<sub>2</sub>'nin anataz, rutil ve brokit polimorflarının da alkali hidrotermal koşullarda nanotüp yapısı oluşturabileceği göstermişlerdir [1].

### 2.3.1.2 Anodik oksidasyon yöntemi

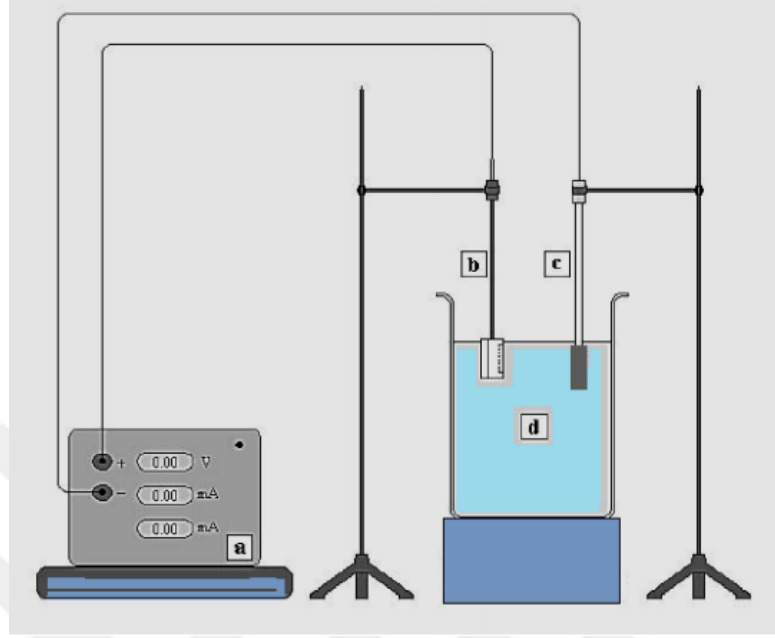
Elektrokimyasal anodik oksidasyon metodu nanoyapılardan genellikle TiO<sub>2</sub> nanotüplerinin ve nanoçubuklarının sentezi için kullanılan bir diğer alternatiftir. Anodik oksidasyon oldukça düzenli yapıda nanotüp elde etmek için diğer tekniklere nazaran daha kolay bir yöntemdir. TiO<sub>2</sub> nanotüplerin anodik oksidasyon ile titanyum levhanın florür iyonları içeren çözelti ile sentezi ilk olarak Grimes ve arkadaşları tarafından 2001 yılında raporlanmıştır. Grimes ve arkadaşları bu çalışmalarını sonucunda farklı anodizasyon gerilimlerinde çapları 22-76 nm, boyları 200-400 nm aralığında değişen çeşitli ebatlarda TiO<sub>2</sub> nano yapılar üretmişlerdir.

Bu metotta nanotüp veya nanoçubuk yapı oluşması istenen örnek, asidik elektrolit içerisine daldırılarak kontrollü olarak oksitlenmesi beklenir. Asidik ortam NaX inorganik tuzları ile sağlanır (X, florür iyonu, sülfat iyonu ve klorür iyonu olabilir). Anodik voltaj çözeltiye uygulandığında, titanyum levha X içeren çözeltide çözülür. Sonrasında ise kristalimsi TiO<sub>2</sub> çökelekleri oluşur [50].

Oluşan gözenekli yapıların morfolojileri; elektrokimyasal koşullar (özellikle anodizasyon voltajı) ve çözelti parametrelerine (özellikle X iyonu konsantrasyonu, pH ve elektrolit içerisindeki su miktarı) bağlı olarak değişim göstermektedir.

Titanyum levha veya folyonun anodizasyonu, iki veya üç elektrotlu elektrokimyasal hücrelerde sabit akım veya sabit gerilim koşulları altında gerçekleşmektedir. Şekil 2.7'de iki elektrotlu bir düzenek görülmektedir. Şekilde (a) güç kaynağı, (b) titanyum folyo anot (+), (c) Platin folyo katot (-), (d) elektroliti ifade etmektedir. Tüp

oluşumunda, uygulanan gerilim, anodizasyon süresi, elektrolit konsantrasyonu, elektrolit kompozisyonu ve pH gibi faktörler, tüplerin çapı, boyu, duvar kalınlığını hatta tüplerin kristal yapısını dahi etkileyen başlıca faktörlerdir.



**Şekil 2.7.** Anodizasyon düzeneğinin gösterimi. (a) güç kaynağı, (b) titanyum folyo anot (+), (c) Platin folyo katot (-), (d) elektroliti [51].

Anodik oksidasyonun dezavantajı yüksek oranda toksik çözücü kullanımının üretim cihazlarının yüksek maliyetli olmasına sebep olmasıdır [51].

### 2.3.1.3 Şablon sentez yöntemi

Şablon sentez yöntemi beklenen yapı ya da malzemeyi üretmek için kalıp kullanıldığını ifade eder. Proses kolaydır ve standart laboratuvar donanımı yeterlidir.

Şablonlama yöntemi ile şablonun morfolojisini düzenleyerek mikro veya nano ölçekte kontrollü, düzenli yapıya sahip materyallerin oluşturulmasına olanak sağlanır.

Literatürde şablon yöntemi kullanılan pek çok çalışma görülmektedir. Örneğin Lee ve arkadaşları, atomik katman biriktirme yöntemini (ALD) ve şablon olarak anodik alüminyum oksidi kullanarak sıfır çatlaklı, düzenli TiO<sub>2</sub> nanotüplerini başarıyla sentezlemişlerdir [52].

2002 yılında Feng ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda nanolif üretimi için üzerinde nano boyutlu gözenekler bulunan metal oksit membranı kalıp olarak

kullanılmıştır. Her gözenek istenilen malzemenin nanoyapısının kimyasal veya elektrokimyasal olarak sentezlendiği bir beher gibi düşünülebilir. Farklı çaplardaki nanoliflerin üretilebilmesi için değişik çaplarda gözenekleri olan kalıplara gerek duyulmaktadır.

Chien ve arkadaşları ise, 200-500 nm çapında anodik alüminyum oksit şablonları kullanarak başarılı bir şekilde  $TiO_2$  nanotüplerini üretmişlerdir. Hafif ve saydam anodik alüminyum oksit,  $TiO_2$  nanotüp şablonuna ek olarak güçlü mekanik mukavemete ve yüksek esneklik sağlamaktadır.

Yöntemin artısı malzeme çeşitliliğinin fazla olmasıdır. Şablon sentez yönteminde genellikle polimer nanotüpler ve nanolifler üretilmektedir. Bu yöntem ile polimer çözeltilisinin su basıncıyla membrandan geçişi gerçekleştirilir. Katılaştırıcı sıvı polimer ile karıştırıldığında fiber meydana gelir. Fiber çapları ise birkaç nanometre ile 100 nanometre yer almaktadır.

Şablon kullanımında dezavantaj ise maliyetteki meydana gelen artış,  $TiO_2$  nanotüplerinin uzun vadedeki istikrarsızlığı, şablonun yetersiz karakterizasyonudur [53]. Üç yöntemin karşılaştırılması Çizelge 2.1'de verilmiştir.

**Çizelge 2.1:** TiO<sub>2</sub> nanotüplerinin sentez yöntemlerinin karşılaştırılması.

Sentez Yöntemi	Avantajlar	Dezavantajlar	İç Çap/Uzunluk (nm/µm)
<b>Şablon (Template) Kullanımı</b>	1.Farklı şablonlar aracılığıyla nanotüplerin ölçekleri kontrol edilebilir.  2.Uygulaması pratiktir.	1.Malzemelerin maliyetinde artış.  2.Karmaşık fabrikasyon işleminde tüp morfolojisi tahrip olabilir.	2.5-6000/0.05-200
<b>Anodik Oksidasyon</b>	1.Pratik uygulamalarda daha fazla tercih edilir.  2.Yüksek uzunluk-çap oranında düzenlenmiş hizalama.  3.Kapsamlı uygulamalar için uygun değildir.	1.Kitlesele üretim sınırlıdır.  2.HF gibi yüksek oranda toksik çözücünün kullanımı üretim cihazlarının yüksek maliyetli olmasına neden olur ve TiO <sub>2</sub> filminin alt tabakalardan zor ayrılmaktadır.	20-110 / 0.1-2.4
<b>Hidrotermal Sentez</b>	1.Büyük ölçekli nanotüp üretimi için basit bir yoldur.  2.Titanyum nanotüplerinin özelliklerini arttırmak için modifikasyon yapılabilir.  3.Yüksek katyon değişim kapasitesi ve uzunluk/ çap oranı elde edilmektedir.	1.Uzun reaksiyon süresi gereklidir.  2.Yüksek konsantrasyonlu NaOH eklenmelidir.  3.Termal dengesizliği düzenlemek zordur.	3-10 / 50-500

## 2.3.2 Karakterizasyon teknikleri

### 2.3.2.1 X ışını kristalografisi (XRD)

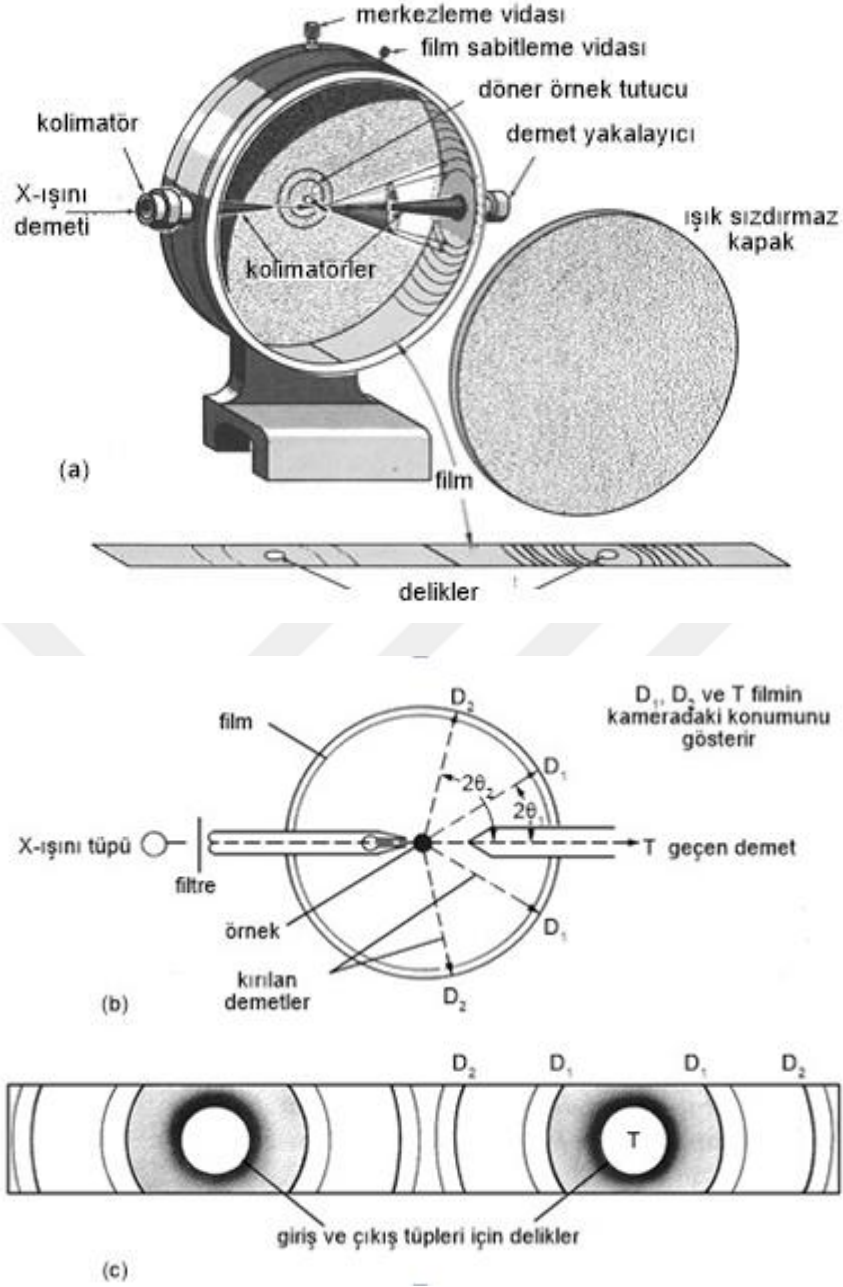
Von Laue tarafından X-ışını difraksiyonu 1912 yılında bulunmuştur. Sonrasında bilimde ve endüstri alanında önemli bilgiler elde edilmiştir. Kristal malzemelerdeki boşluklar ve düzenler difraksiyon çalışmaları ile açıklanabilmektedir. Polimerik malzemelerin, metallerin ve diğer katı maddelerin fiziksel özellikleri rahatlıkla incelenebilmektedir. XRD vitaminler, antibiyotikler, steroidler gibi komplike yapılı maddelerin analizinde de önem arz etmektedir. XRD ile kalitatif olarak kristalin bileşiklerin tanımlanması çok basittir. Her kristalin maddenin X-ışını kendine özgü bir difraksiyon şekli vermektedir.

Sonuç olarak alınan şekille bilinmeyen madde ile aynı şekli veren referans kıyaslanarak maddenin karakterizasyonu yapılır. Difraksiyon çıktılarından bir karışım içerisindeki kristalin maddeye ait kantitatif veriler de bulunabilir.

XRD çalışmalarında kristal örnek homojen ve ince toz haline getirilmelidir. Toz halindeyken birçok sayıda küçük kristal farklı yönlere doğru yönelmiştir. Numuneden X-ışını demeti geçtiğinde taneciklerin büyük bir bölümü yüzeyler arasındaki mesafeleri uygun olan her yüzeyden yansıtılarak (Bragg prensibi) yönlendirilir. Numuneler ince duvarlı selofan kapiler tüpler içerisinde test edilebilir veya kristalin olmayan uygun bir bağlayıcı ile karıştırılıp kalıplandırdıktan sonra da kullanılabilir.

Toz numunelerin XRD sonuçlarını kaydetmek için fotoğrafik kayıt yöntemi kullanılır. Debye-Scherrer cihazı bu amaç için kullanılan cihazlardan en fazla bilinenidir (Şekil 2.8'a ve b).

Bu cihazda Coolidge tüpünden gelen bir ışın demeti, monokromatik ışın elde edilmesi için filtreden geçirilir. Dar bir tüpe gönderildikten sonra paralel hale getirilir. Fotoğraf makinesi silindirik şekildedir. İç kısmına ise silindirik bir şerit ya da film yerleştirilmiştir. Silindirin iç çap değeri ise 11,46 cm' dir. Böylece filmin her milimetresi 0,5 dereceye ( $q$ ) eşit olmaktadır. Ayarlanabilir uç ile numune ışın demetinin merkezinde tutulmaktadır.



**Şekil 2.8:** (a) Debye Scherrer toz kamera, (b) toz kamerasının şematik diyagramı, (c) tabedildikten sonra film şeridinin görünümü [54].

Şekil 2.8 c' de pozlandırılan, tabedilen filmin görüntüsü verilmiştir. Her hat (D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, ve diğerleri gibi), kristal düzlemleri takımının difraksiyonunu göstermektedir. Her hattın Bragg açısı ( $\theta$ ), fotoğraf makinesinin geometrisinden kolayca bulunmaktadır [54].

### **2.3.2.2 Azot adsorpsiyon desorpsiyon yöntemi**

Azot adsorpsiyon desorpsiyon yöntemi ile gözenekli bir malzemenin yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek hacmi hakkında bilgi edinilebilir. Bu amaçla Brunauer, Emmett, Teller (BET), Barrett, Joyner, Halenda (BJH) ve Dubinin, Radushkevich (DR) tarafından geliştirilen yöntemler ile yapılan t-plot analizi, spesifik olarak sorpsiyon izotermelerini değerlendirerek yüzey özellikleri hakkında bilgi veren yaygın yaklaşımlardır. Kısacası Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi, katıların gaz adsorpsiyonu ile nanopartiküllerin spesifik yüzey alanlarının belirlenmesini sağlayan yöntemdir. BET, yüzeyi gözenek içermeyen küresel bir modelde ortalama boyut tahmini sağlamaktadır. 100 nanometrenin altında partiküllere uygulanabilen agregat boyutlandırma yöntemlerindedir. Genellikle boyutları birkaç mikrondan 5 nm'ye kadar olan partiküller analiz edilebilir. Birçok sistem için kolay uygulanabilir. Dezavantajları ise partikül boyutları, küresel gözeneksiz tek dağılımlı (monodispers) modele dayanarak tahmini ortalama bir boyut verebilmesidir [55-57].

Mikro gözenek genişliği 2 nm'den daha küçük olan gözeneklere, mezo gözenek ise 2 ile 50 nm arasında olan gözeneklere, makro gözenek 50 nm'den büyük olan gözeneklere denmektedir. Isıl işlem ve kimyasal işlemde en çok mezo ve mikro gözeneklerli yapılar etkilenir. Makro gözenekli yapılarda yüksek basınçtan etkilenmektedir. Adsorplama yeteneklerinin yüksek oluşu gözenekli katıların öne çıkan bir özelliğidir. Bu nedenle gaz adsorpsiyonu gözenekli ve toz malzemelerin gözenek boyutunu ve yüzey alanını belirlemek için sıklıkla kullanılan yöntem haline gelmiştir [58].

Katalizörler, polimerler mineraller, seramikler, maden ürünleri, yapı malzemeleri, iyon değiştirici reçineler, zeolitler, aktif karbon, ilaç hammaddeleri, aşındırıcılar, metalurjik tozlar gibi toz haldeki numunelerin yüzey alanı hesabında sıklıkla kullanılmaktadır.

### **2.3.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)**

Taramalı elektron mikroskobu, malzemelerin morfolojik analizleri için en yaygın kullanılan elektron mikroskobudur. Bu mikroskop, bir elektron tabancası, elektromanyetik lensler ve numune odasından oluşmaktadır.



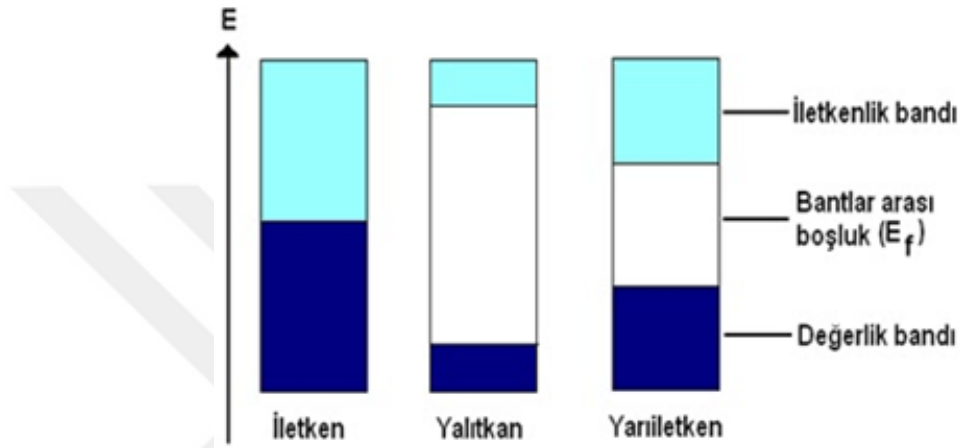
Taramalı elektron mikroskopunun çalışmasının temel prensibi, bir numunenin yüzey alanı üzerinde odaklanmış bir elektron ışını ile taramaktır.

Yüksek enerjili elektronlar bir numuneye çarptıklarında ya elastik ya da esnek olmayan saçılma oluştururlar. Tüm saçılma elektronları arasında, sadece bazı elektronlar dedektör tarafından toplanır. Genellikle toplanan elektronlar, elastik olmayan saçılmadan kaynaklanan ikincil elektronlardır. İkincil elektronların enerjisi yaklaşık 3-5 eV aralığındadır [59]. SEM' in önemli özelliklerinden biri, geniş alan derinliği nedeniyle üç boyutlu görüntü verebilmesidir. SEM görüntüleri, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Bu gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilebilmektedir.

## **2.4 Fotokatalitik Uygulamalar**

Elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi için bir dış etken gereklidir. Bu elektriksel, termal veya ışık sayesinde olabilmektedir. Elektronun diğer banda geçmesine etken ışık ise bu tür maddelere “fotokatalizör” adı verilmektedir. Bir katalizör aracılığıyla fotonların ışık enerjisinin elektrokimyasal enerjiye dönüşümüne ise fotokatalitik reaksiyon adı verilir. Fotokataliz işlemi, homojen ve heterojen olarak iki şekilde meydana gelebilmektedir. Homojen fotokataliz yönteminde reaksiyon bir basamakta gerçekleşir. Heterojen fotokataliz yönteminde ise ara yüzeyde ve fotokatalizör yüzeyinde olmak üzere iki basamakta gerçekleşebilmektedir. Fotokatalizörün kullanım amacı ile aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyon hızını arttırmaktır.  $TiO_2$  katalizörünün en aktif fazı anatazdır. Anataz fazında, Ti-Ti arasındaki mesafe rutil fazına göre daha fazla, Ti-O mesafeleri ise rutile göre daha kısadır. Bu farklar rutil ve anataz fazının bant yapılarında ve kütle yoğunluklarında değişiklikler meydana getirmektedir. Anataz fazının kütle yoğunluğu  $3.894 \text{ g/cm}^3$ , rutil fazının kütle yoğunluğu ise  $4.250 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Rutil fazının bant aralığı 3.0 eV iken anataz fazının bant aralığı 3.2 eV'tur. Anataz 388 nm'den düşük dalga boylarındaki ışınları absorplayabilir. Rutil ise 413 nm'den düşük dalga boylarında ışınları absorplayabilmektedir [60-62].

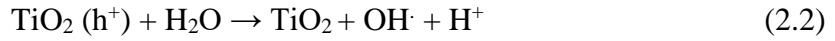
İletken malzemelerde iletkenlik bandı ve değerlik bandı arasında boşluk bulunmazken, yalıtkan olan malzemelerde bu durum tam tersidir. Bantlar arasında büyük enerji farkı bulunmaktadır. Şekil 2.9’da iletken, yarı iletken ve yalıtkan malzemelerin bant yapıları gösterilmektedir. Yarı iletkenler ise “bant teorisi” olarak tanımlanan elektronik yapılarıyla karakterize edilmektedirler [63]. Yarı iletken fotokatalizörlerin başlıcaları  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $CdS$ ,  $ZrO_2$  ve  $SnO_2$  olarak sıralanabilir. En fazla tercih edilenler ise  $TiO_2$  ve  $ZnO$  olmaktadır.



**Şekil 2.9:** İletken, yalıtkan ve yarı iletken malzemelerin bant enerji seviyeleri [63].

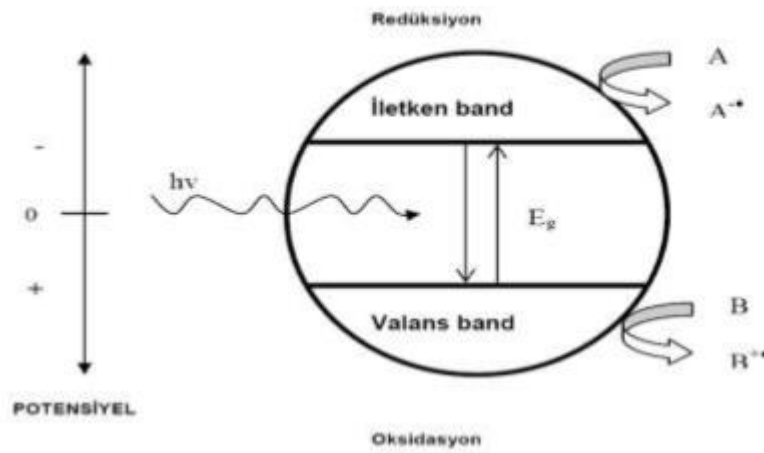
$E_f$ , bant enerji aralığının ortasındaki seviyedir. Bu enerji seviyesi, yarı iletken fotokatalizörlerin türüne ve yoğunluğuna göre değişim göstermektedir.

Fotokatalitik sistemler; sıvı fazla asılı yarı iletken fotokatalizörler ve bu süsyansiyonu aydınlatmak için kullanılan bir ışık kaynağından oluşmaktadır.  $TiO_2$  katalizörü UV ışıklarını güneş veya ışık kaynağından absorpladığında eşleşmiş elektron çiftleri oluşur.  $TiO_2$  değerlik banttaki elektronlar uyarılmış hale gelir. Uyarılmış elektronlar ise boş enerji düzeyi bulunduran iletkenlik bandına doğru geçer. Değerlik bandında ise pozitif yüklü bir boşluk meydana gelir. Değerlik bandında meydana gelen bu boşluklar ise fotokatalizörün yüzeyinde bulunan su ile reaksiyona girer ve  $OH\cdot$  meydana gelir. Elektronlar ise fotokatalizör yüzeyindeki  $O_2$  ile reaksiyona girer ve  $O_2\cdot^-$  oluşur. Elektron boşluk çiftlerinden bazıları tekrar birleşebilir.



Daha sonra iletkenlik bandındaki elektron  $\text{O}_2$  ile reaksiyona girerek uzaklaşır, değerlik bandındaki boşluk da  $\text{OH}^\cdot$  veya  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{TiO}_2$ 'nin yüzeyinden emilen hidroksil radikallerinden gelir) ile reaksiyona girer.

$\text{TiO}_2$ -UV fotokatalitik oksidasyonu özetle aşağıdaki şekilde gösterilmektedir [64].



**Şekil 2.10:** Fotokatalitik sistemlerin genel mekanizması [64].

Fotokatalitik aktivite elektron boşluk çiftlerinin oluşumuna, yüzey adsorbsiyon ve desorbsiyon sürecine bağlıdır.

$\text{TiO}_2$ 'nin fotokatalitik aktivitesi aşağıdakilere bağlıdır;

- Kristal yapı (anataz, brokit, rutil)
- Yüzey alanı
- Boyut dağılımı
- Gözenek yapısı
- Yüzeyinde bulunan hidroksil grupların fazlalığı [65].

### 3. LİTERATÜR ÖZETİ

Vijayalakshmi vd. çalışmalarında iki farklı yolla hazırlanan TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin karşılaştırılması incelemiştir. Aynı ortam koşullarında (aynı sıcaklık, basınç vb. altında) ve tüm parametrelerin aynı olması durumunda (başlatıcılar, mol oranı, çözücü vb.) sol-jel yolu ile hazırlanan nanoparçacıklar, hidrotermal yöntemle (~ 17 nm) hazırlanana kıyasla daha küçük kristalit boyuta (~ 7 nm) sahip olduğunu gözlemlenmiştir. Sonrasında XRD ve TEM ile kristallik ve kristalit boyutu incelenmiştir; TiO<sub>2</sub> nano parçacıklarının bant boşluğu değerleri 3.54 ve 3.43 eV olarak hesaplanmıştır. İki tür parçacık için de fotoluminesans kaydedilmiş ve sonuçlar yorumlanmıştır. Sol-jel ile sentezlenen TiO<sub>2</sub>, titanyum (IV) izopropoksitten elde edilmiştir. Saf etanol ve damıtılmış su, (Ti:H<sub>2</sub>O = 1:4 molar oranı) karışımında çözülmüş; pH'ı ayarlamak ve çözeltinin hidroliz işlemini durdurmak için de nitrik asit kullanılmıştır. Çözelti oluşturması için 30 dakika kuvvetli bir şekilde karıştırılmış; 24 saat dinlendirildikten sonra çözeltinin jellere dönüştüğü gözlemlenmiştir. Nano parçacıkların elde edilmesi için, jeller 120 °C'de 2 saat kurutulmuştur. Su ve organik kalıntıların maksimum düzeyde buharlaşması sağlanmış; kuru jel 450 °C'de 2 saat süreyle kalsine edilmiş ve istenen TiO<sub>2</sub> nano kristalin elde edilmiştir. Hidrotermal sentezde ise ana hammadde olarak titanyum tetraklorür, mineralleştirici olarak sodyum hidroksit kullanılmıştır. Titanyumun sulu çözeltisi, 50 ml damıtılmış su içinde 1 molar stoikiyometrik titanyum tetra izopropoksitin karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Solüsyon 2-3 mol NaOH ile birkaç dakika karıştırılarak beyaz kolloidal bir solüsyon hazırlanmıştır. Nihai hacim, damıtılmış su kullanılarak 90 ml'ye ayarlanmış; 90 ml çözelti, 100 ml teflon kaplı kaba aktarılmıştır. Kapatılan kap, 12 saat süreyle 240 °C'ye ısıtılmış ve TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerini elde etmek için 450 °C'de 2 saat süreyle kurutulmuştur [66].

Peng vd. çalışmalarında yüksek en-boy orantılı titanat nano yapılar basit hidrotermal işlemlerle sentezmiş ve iki ayrı morfolojisinin (içi boş nanotüpler ve titanat nano şeritler) hidrotermal işlem koşulları ile değişimi araştırmışlardır. Hidrotermal sıcaklığın ve sürenin ürünlerin morfolojik kontrolü üzerinde güçlü bir etkisi olduğu gözlemlenmiştir.

Nanotüplerin nanoşerit haline dönüşümü, işlem sıcaklığının 180 °C'den 200 °C'ye yükselmesiyle gözlemlenmiş ve sıcaklık artışı 200 °C'den 220 °C'ye yükseltildiğinde süre 12 saatten 24 saate çıkmıştır [67].

Shahrezaei vd. çalışmalarında başlangıçtaki titanyum dioksit konsantrasyonunun ve reaksiyon süresinin sentezlenmiş nanoyapıların morfolojisi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Bu çalışmada, NaOH ve titanyum dioksit arasında tek adımlı bir hidrotermal reaksiyon ile TiO<sub>2</sub> nanoyapılarının farklı türleri sentezlenmiştir. Başlangıçtaki titanyum dioksit konsantrasyonunun ve reaksiyon süresinin sentezlenmiş nanoyapıların morfolojisi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sentezlenen TiO<sub>2</sub> nanoyapılarını karakterizasyonu için transmisyon elektron mikroskopisi, taramalı elektron mikroskobu, BET ve XRD kullanılmıştır. Sonuçlar TiO<sub>2</sub> nanoyapılarını başlangıç TiO<sub>2</sub> konsantrasyonundan çok reaksiyon süresinin etkilediğini açıklamıştır. Buna ek olarak, sentezlenen nanoçubuk yapıları, nanotüplerden daha yüksek fotokatalitik etkinlik göstermiştir. Bu, nanoçubuk yapılarında rutil-anataz kombini varlığı ile ilişkilendirilmiştir. NaOH ve titanyum dioksit arasında tek adımlı bir hidrotermal reaksiyon ile TiO<sub>2</sub> nano yapılarının farklı türleri sentezlenmiştir. Sonuçlarda son özellikler (yüzey morfolojisi, kristalliği ve fotokatalitik performansları) üzerinde tepkime süresinin, TiO<sub>2</sub> başlangıç yoğunluğundan daha belirgin bir etkiye sahip olduğunu ortaya koyulmuştur. Buna ek olarak, titanyum dioksidin başlangıçtaki düşük konsantrasyonu, nanotüplerin sentezinin reaksiyon süresinin kısalmasına ve son ürünlerin spesifik yüzey alanının arttırılmasına neden olduğu gözlemlenmiştir. Anataz-rutil fazların bir karışımı olan TiO<sub>2</sub> nanoçubuklarının kalsine edilmesinden sonra, TiO<sub>2</sub> nanotüplere kıyasla daha yüksek bir fotokatalitik aktivite elde edildiği görülmüştür. [68].

Hosgün ve Aydın çalışmalarında; bor katkılı ve katkısız bir boyutlu titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>) nanotüpleri hazırlamak için iki aşamalı hidrotermal yöntem tercih etmişlerdir. Titanyum dioksit nanotüpleri (TNT'ler) ve bor katkılı titanyum dioksit nanotüplerinin (BTNT'ler), yapısal özellikleri, ısıl kararlılıkları ve mikro yapısal özelliklerini karakterize etmek için X ışını kırınımı, Raman, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi, azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri, taramalı ve transmisyon elektron mikroskopisi tekniklerini kullanmışlardır. Üretilen nanotüplerin fotokatalitik aktivitesi ise metilen mavisi bozulmasına dayanılarak değerlendirilmiştir.

Bor, katalitik performansı arttırmak için %5'e kadar titanyum dioksit nanotüplerine ilave edilmiş ve sonuçlar BTNT'lerin, dallanmamış TNT'lerden daha iyi fotokatalitik aktiviteye sahip olduğunu doğrulamıştır. Raman spektroskopisi nanotüplerin kristal yapılarında anataz tepe noktalarının varlığını doğrulamak için kullanılmıştır. Çalışılan numunelerin Raman spektrumunda borlu titreşim bandı görülmemiştir. Bu, borun titanyum dioksit üzerinde yüksek oranda dağıldığını veya Raman spektroskopisinin titanyum dioksit üzerindeki bu ufak değişiklikleri tespit edecek kadar hassas olmadığını göstermiştir. Sonuç olarak anataz fazda TiO<sub>2</sub>'nin hidrotermal yöntemle verimli bir şekilde üretilebileceği ve fotokatalitik aktivitesinin bor katkısı ile arttırılabileceği gözlemlenmiştir [69].

Aydın ve Hoşgün, çalışmalarında katkısız ve vanadyum (V) katkılı titanyum dioksit nanotüplerini (sırasıyla TNT'ler ve VTNT'ler) biyolojik uygulamalar için hidrotermal yöntemle sentezlemiştir. Üretilen nanotüpler, X-ışını difraksiyonu (XRD), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), Raman spektroskopisi, azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri, transmisyon elektron mikroskopisi (TEM) ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile karakterize edilmiştir. XRD ve titreşim spektrumları sonuçları, nanotüplerin anataz fazında olduğunu göstermiştir. Elde edilen nanotüplerin morfolojisinin karakterizasyonu ise numunelerin boru şeklinde olduğunu; başlangıçtaki küresel titanyum parçacıklarının tamamen boru şeklinde bir malzemeye dönüştüğünü ortaya koymuştur. Bu çalışmanın asıl amacı, vanadyum katkılı titanyum dioksit nanotüplerini sentezlemek, karakterize etmek, biyomedikal uygulamalar için kullanılabilir olduğunu göstermektir. TEM ve SEM bulguları vanadyum katkısının titanyum dioksit nanotüplerinin yapısını önemli ölçüde etkilemediğini ortaya koymuştur. Çalışılan numunelerin Raman spektrumunda vanadyum titreşim bandı görülmemiştir. Bu, vanadyumun çok iyi dağıldığını ve vanadyum oksit kümelerinin bulunmadığını göstermiştir. Sonuç olarak biyomedikal uygulamalarda kullanma amaçlı vanadyum katkılı titanyum dioksit nanotüpleri sentezinde hidrotermal yöntem kullanılabileceği belirtilmiştir [70].

Aydın vd., çalışmalarında bir boyutlu %5 gümüş (Ag) katkılı titanyum dioksit nanotüplerini (TNT'ler) iki aşamalı hidrotermal yöntemle sentezlemiştir. Bu nanotüpler, X-ışını difraksiyonu (XRD), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), Raman spektroskopisi, transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ve tarama elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Nanotüplerin farklı S. aureus

suşları ve E. coli'ye potansiyel etkileri incelenmiştir. Numunelerin XRD, Raman ve FT-IR sonuçları nanotüplerin anataz fazında olduğunu göstermiştir. TEM ve SEM sonuçları XRD, FT-IR ve Raman analizini desteklemiştir. TEM ve SEM sonuçları, gümüş katkılı numunelerde nanotüplerin yapısının önemli ölçüde değişmediğini ortaya koymuştur. Çalışılan numunelerin Raman spektrumunda gümüş nitrat titreşim bandı görülmemiştir. Ag katkılı TiO<sub>2</sub> nanotüplerin varlığında farklı bakteri kültürlerinin büyüme çalışmaları yapılmıştır. Ag katkılı TiO<sub>2</sub> nanotüplerin antimikrobiyal reaktif olarak büyük umut vaat ettiğini göstermiştir. Gelecekteki çalışmalarda nanotüplerden ziyade nanoparçacıklarla birlikte diğer nozokomiyal bakteri ve mantarların test edilmesini amaçlanmıştır [71].

Shahrezaei vd. çalışmalarında çeşitli TiO<sub>2</sub> nanoyapılarını ticari bir titanyum dioksitten 150 °C' de 10M NaOH çözeltisi kullanılarak hidrotermal yöntemle sentezlemişlerdir. Başlangıç titanyum dioksit konsantrasyonunun ve reaksiyon süresinin sentezlenen nanoyapıların morfolojisi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. TiO<sub>2</sub> nanoyapıları, 500 ° C' de kalsine edilmiştir ve karakterizasyonları için X-ışını kırınımı, taramalı elektron mikroskobu ve transmisyon elektron mikroskobu kullanılmıştır.

Sonuçlarda TiO<sub>2</sub> nanoyapılarının özellikleri üzerinde başlangıç TiO<sub>2</sub> konsantrasyonundan ziyade reaksiyon süresinin daha fazla etkisi olduğu görülmüştür. Sentezlenen nanorod yapıları nanotüplerden daha yüksek fotokatalitik aktivite gösterdiği açıklanmış ve bunun sebebi olarak nanorod yapılarında rutil-anataz fazların beraber bulunması olarak yorumlanmıştır. Fotokatalitik verimliliğinin, kristal yapıya büyük ölçüde bağlı olduğu sonucuna varıldığı için titanyum dioksit nanorodlarının ideal ve yeni fotokatalistlerden biri olduğu belirtilmiştir [72].

Lee vd. çalışmalarında ticari TiO<sub>2</sub> nanoparçacıkları (P25) kullanılarak hidrotermal yöntemle hazırlanan TiO<sub>2</sub> nanotüplerinin fotokatalitik aktivitesi üzerinde sıcaklık ve yapının etkisi üzerine çalışmışlardır. Fotokatalitik boya bozunma aktiviteleri UV ışınması altında ölçülmüştür. 150 °C'de sentezlenen TNT'lerin, 371 m<sup>2</sup> / g ile en yüksek spesifik yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, 180 °C'de sentezlenen TNT'ler, gelişmiş mezoporlarından dolayı diğer TNT'lere kıyasla daha iyi fotokatalitik verim ve boya adsorpsiyon yeteneği sergilemişlerdir. Yüksek boya bozulma veriminin, TNT'lerin yüzey alanına bağlı olduğu belirtilmiştir. 210 °C'de sentezlenen TNT-210 numunesi gelişmiş gözenek özelliklerine sahip olmasına

rağmen, yüksek sentez sıcaklığının neden olduğu düşük yüzey alanlarından dolayı fotokatalitik aktivitesinin daha düşük olduğu görülmüştür. Öte yandan, yüksek spesifik yüzey alanı ve iyi gelişmiş 180 ° C'de sentezlenen TNT-180 numunesi boya adsorpsiyonu ve fotokatalitik bozunma özelliklerini en iyi gösteren numune olmuştur [73].

Chen vd çalışmalarında çubuk şeklinde ve kontrol edilebilir bir boyuta sahip nanohidroksiapatiti, mikrodalga hidrotermal yöntemiyle iki farklı amino asitin (glisin, serin) varlığında hızlı ve verimli bir şekilde sentezlemişlerdir. Sonrasında X-ışını difraksiyonu (XRD), Fourier Transform kızılötesi spektroskopisi (FTIR), termogravimetrik analiz (TG) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile karakterize etmişlerdir. Sonuçlar, mikrodalga hidrotermal yöntemiyle hazırlanan örneklerin, geleneksel hidrotermal yöntemler kullanılarak hazırlanan örneklerden daha yüksek kristalliliğe sahip olduğunu göstermiştir. Amino asitlerin varlığında ise hidroksiapatitin boy oranı ve kristalliği önemli ölçüde azalmış, saf ürünlerden daha iyi sito-uyumluluk sergilemişlerdir. Bu da ilaç / protein dağıtım taşıyıcıları ve diğer biyomedikal uygulamalar için umut verici bir malzeme olduğunu göstermiştir. Malzemelerin karakterizasyonu sonucunda nanohidroksiapatitin büyümesinin, amino asitler tarafından önemli ölçüde inhibe edildiği ve numunenin en boy oranı, artan amino asit konsantrasyonuyla belirgin bir şekilde düştüğü gözlemlenmiştir. Serinin yan zincirdeki ilave hidroksil grubunun elektrostatik etkisinden dolayı kristal büyümesini inhibe etmede glisinden daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Saf hidroksiapatit ile karşılaştırıldığında, amino asit varlığında sentezlenen hidroksiapatit, ayarlanabilir özelliklere sahip ilaçlar için umut verici bir materyal olduğu görülmüştür. Glisin ve Serin ile hazırlanan örnekler sırasıyla HAG (n) ve HAS (n) olarak adlandırılmıştır, burada n (amino asit) / (Ca<sup>2+</sup>) molar oranını (n = 2, 4, 6, 8) ifade etmektedir. Amino asitlerin eklenmesi ile nanokristallerin yüzey alanında artış, gözenek hacmi ve gözenek çapında azalma görülmüştür. En yüksek yüzey alanı HAG8 örneğinde 93 m<sup>2</sup> /g olarak hesaplanmıştır. HAG8 numunesinin gözenek hacmi 0,4881 cm<sup>3</sup>/g, gözenek çapı 17,9 nm'dir [74].

Pajchel vd çalışmalarında yeni bir ilaç dağıtım sistemi tasarlamak için MCM-48 silikatu nanohidroksiapatit (HA) ile kaplamıştır. MCM-48 kimya, eczacılık ve tıp için faydalı malzemeler oluşturmak üzere çeşitli moleküllerin adsorpsiyonunda kullanılan kristalimsi, mesoporous silikattır. Mezoporoz silika MCM-48 sol-gel yöntemiyle



sentezlenmiştir. MCM-48 / hidroksiapatit kompoziti, daha önce hazırlanmış MCM-48 üzerine HA'nın çökeltilmesini içeren yeni bir yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. Yöntem, dış yüzeyinde ve iç yüzeyde ilaçları mezoporlarda adsorbe edebilen gözenekli malzeme elde etmek için kullanılmıştır. Gösterim için ibuprofen kullanılmıştır. MCM-48 / HA kompozitleri ve MCM-48 / HA / Ibu konjugatları, çeşitli fizikokimyasal yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir. En yüksek yüzey alanı MCM-48 için  $1300 \text{ m}^2 / \text{g}$  ve gözenek hacmi  $1 \text{ cm}^3 / \text{g}$  olarak görülmüştür. Gözeneklerin çoğu, 0,98'lik bir hacme (toplam hacmin %98'i) ve yaklaşık 3 nm'lik bir boyuta sahiptir, bu yüzden dar boyut dağılımına sahip mezoporlar olduğu belirtilmiştir. HA'nın adsorpsiyonunun, silika malzemesinin gözenekliliğini bozduğu gözlenmiştir. MCM-48 / HA için çizilen  $\text{N}_2$  adsorpsiyon desorpsiyon izotermi Tip II ve Tip III izotermi arasında değişim göstermiştir. Bu izoterm, gözeneksiz veya makro gözenekli adsorbanlar için karakteristiktir. MCM-48 / HA için hesaplanan yüzey alanının  $325 \text{ m}^2 / \text{g}$  ve gözenek hacmi  $0,48 \text{ cm}^3 / \text{g}$  olarak görülmüştür [75].

## 4. MATERYAL VE YÖNTEM

### 4.1 Materyal

TiO<sub>2</sub> nanotüp sentezinde; TiO<sub>2</sub> (Merck-13463-67-7), NaOH (Sigma-06203), HCl (Merck), AgNO<sub>3</sub> (Himedia-4-1786) kullanılmıştır. Kullanılan TiO<sub>2</sub>'nin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu değerleri sırasıyla 9,56 m<sup>2</sup>/g, 0,022 cm<sup>3</sup>/g ve 146 Å'dur.

### 4.2 TNT'lerin Hidrotermal Yöntemle Sentezi

Yapılan çalışmada titanyum nanotüpler hidrotermal yöntem ile üretilmiştir. 1 g TiO<sub>2</sub>, 100 mL 10 M NaOH çözeltisine eklenerek ağzı parafin bantla kapatılmış şekilde 45 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elde edilen karışım hidrotermal sentez otoklav reaktöre konularak farklı sıcaklık ve sürelerde etüvde bekletilmiştir. Hidrotermal sıvısı veya çözücü içinde yüksek sıcaklık ve yüksek basınç koşullarında etkin bir korozyon direnci sağlayan otoklav seçimine dikkat edilmelidir. Hidrotermal işlemler 24 saat boyunca 150 °C, 140 °C, 130 °C, 120 °C, 110 °C de; 12, 36, 48 saat süresince 150 °C de; başlangıç miktarının 2 ve 3 gram olarak değiştirilmesi ile 150 °C de 24 saat boyunca gerçekleşmiştir. Sentezlenen katalizörlerin kodları ve sentez koşulları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Hidrotermal işlemin ardından elde edilen ürünün yıkanması için ürün önce 0.1 M 100 mL HCl çözeltisi ile karıştırılmış ve süzölmüştür. HCl ile yıkanan katılar daha sonra pH 7 oluncaya kadar vakum pompası yardımıyla kaba süzgeç kağıdından süzülerek 2 litre damıtık su ile yıkanmıştır. pH dengesine gelip gelmediği düzenli aralıklarla % 2 derişimde AgNO<sub>3</sub> damlatılarak kontrol edilmiştir. Süzüntü suyu tamamen berrak hale geldiğinde numune vakum düzeneğinden süzgeç kağıdı ile birlikte petri kabına alınmış oda sıcaklığında kurutulmuştur.

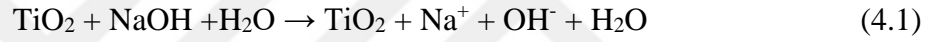
Kuruyan numune kalsinasyon fırınına yerleştirilmiştir. 0 °C 'den 400 °C 'ye birer dakika aralıklarla 400 dk da çıkıp 400 °C'de 120 dk bekledikten 400°C'den 0°C 'ye 400 dakikada düşürölmüş ve sonrasında numune alınmıştır. İşlem basamakları Şekil 4.1 de gösterilmiştir.

**Çizelge 4.1:** Sentezlenen katalizörlerin kodları ve sentez koşulları.

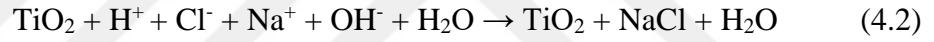
Katalizör Kodu	Sıcaklık (°C)	Süre (sa)	Başlangıç TiO <sub>2</sub> Miktarı (g)
SM-5	110	24	1
SM-4	120	24	1
SM-3	130	24	1
SM-2	140	24	1
SM-1	150	24	1
SM-6	150	12	1
SM-7	150	36	1
SM-8	150	48	1
SM-9	150	24	2
SM-10	150	24	3

Sentezlenmiş olan TiO<sub>2</sub> nanotüplerin oluşumunda aşağıda verilen reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir [68].

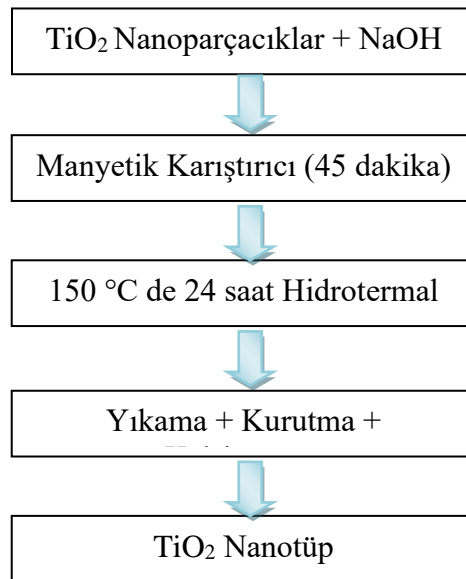
Hidrotermal işlem esnasında;



HCl ile yıkama esnasında;



reaksiyonları gerçekleşir.



**Şekil 4.1:** TiO<sub>2</sub> nanotüp sentezinde işlem basamakları.

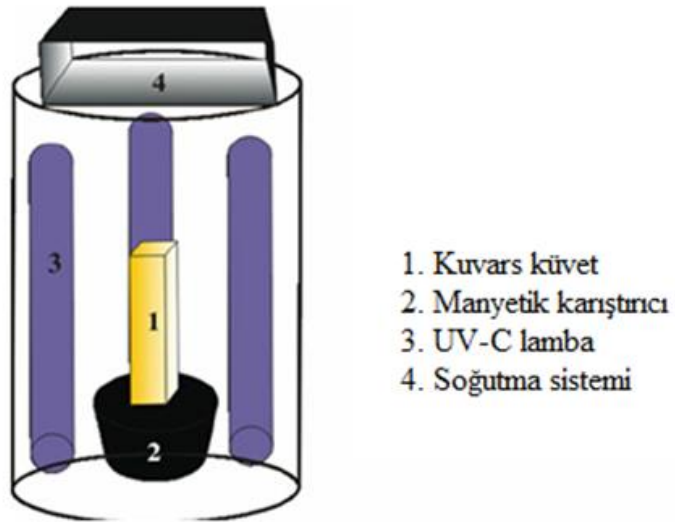
### 4.3 Karakterizasyon

Sentezlenen titanyum nanotüplerin XRD karakterizasyonu (XRD-D8 Advance, Bruker Instrument) Cu-K $\alpha$  ışınması ile  $\lambda = 1,5406$  ve tarama hızı 0,5 °/dakika koşullarında yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu analizleri FESEM, ZEISS Ultraplus cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Azot adsorpsiyon desorpsiyon analizleri Micromeritics Tristar II cihazı ile 77 K azot şartlarında yapılmıştır. Örnekler analizden önce 300 °C’de vakum altında 24 saat süreyle degas işlemi uygulanmıştır.

### 4.4 Fotokatalitik Uygulamalar

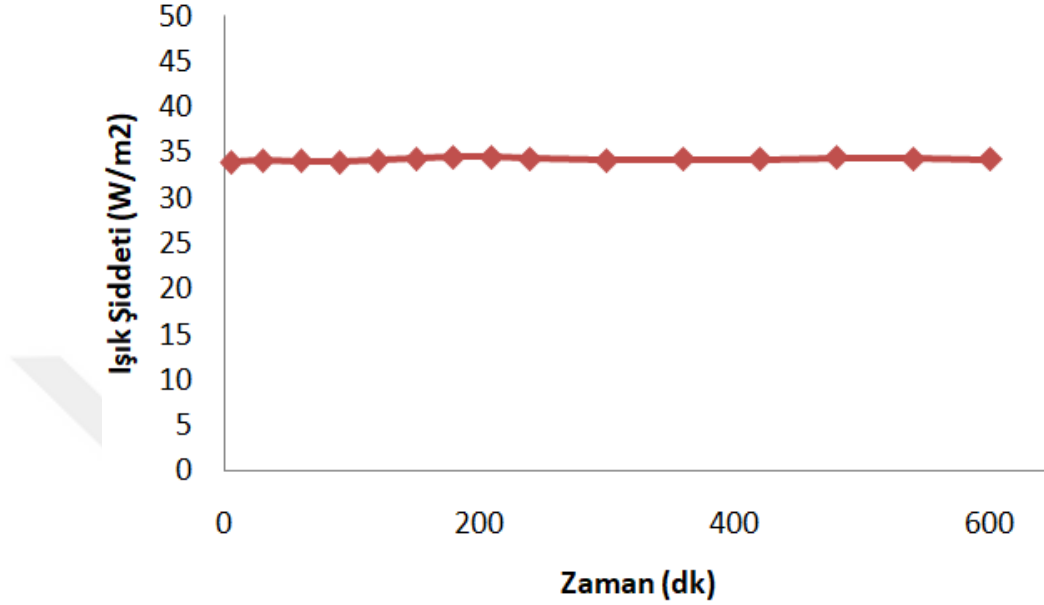
Tez kapsamında sentezlenen titanyum dioksit nanotüplerin fotokatalitik aktivite deneyleri kesikli olarak çalışan 4 adet 11 W’ lık UV-C lamba içeren bir fotokatalitik reaktörde oda koşullarında gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.2). Fotokatalitik aktivite deneyleri için kullanılan reaktör; 25 cm çapında olup 40 cm yüksekliğe sahiptir. Reaktörün iç çeperi UV ışınlarını yansıtma özelliğine sahip alüminyum ile kaplanmıştır.

Fotokatalitik reaktör, fotokatalizör süspansiyonu ve metilen mavisi çözeltisinin homojen karışmasını sağlamak için manyetik karıştırıcının üzerine yerleştirilmiştir. Çalışmalar esnasında meydana gelebilecek sıcaklık kararsızlıklarının önüne geçmek için de soğutucu fan kullanılmıştır.



Şekil 4.2 : Çalışmada kullanılan fotokatalitik reaktör düzeneğinin şematik gösterimi.

Tüm lambalar açık konumda olduğunda birim alana etki eden UV-C enerjisi Elta Ohm HD2303.0 light meter fotometre ile yaklaşık olarak  $34 \text{ W/m}^2$  olarak ölçülmüştür. Belirli zaman aralıklarında yapılan ölçümlerde elde edilen sonuçlar Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3: Birim alana etki eden UV- C ışık enerjisi ölçüm sonuçları

Şekil 4.3'te ışık şiddetinin sabit kaldığı görülmektedir. Bu da yapılan deneylerde tepkime süresince ışık şiddetinin değişmediğini ve fotokatalitik metilen mavisi bozunmasında değişkenlerin sadece sentez parametreleri olduğunu kanıtlamaktadır.

Tipik bir fotokatalitik metilen mavisi bozunma deneyinde 50 ppm 100 mL metilen mavisi ve 0,05 g TiO<sub>2</sub> nanotüp kuartz bir reaktöre konulmuştur. Karanlık ortamda 30 dk süre ile adsorpsiyon desorpsiyon dengesinin kurulması sağlandıktan sonra fotoreaktörün lambaları sırayla yakılmıştır. Bu an t=0 anı olarak kaydedilmiştir. Yapılan ön denemelerden sonra 60. dakikada reaksiyonun durdurulmasına karar verilmiştir. Reaksiyon ortamından alınan 10 mL örnek, filtre edildikten sonra UV-vis cihazında 200-800 nm dalga boyu aralığında tarama yapılmıştır. Metilen mavisi % bozunma değerleri 665 nmde kaydedilen absorbans değerleri ile aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

$$\% \text{ metilen mavisi bozunması} = \frac{A_{t=0} - A_{t=60}}{A_{t=0}} \times 100$$

Burada A<sub>t=0</sub> ve A<sub>t=60</sub> 0. ve 60. dakikadaki absorbans değerini göstermektedir.

## **5. BULGULAR VE TARTIŞMA**

### **5.1 Hidrotermal Yöntemle TNT Sentezine Sıcaklık Etkisi**

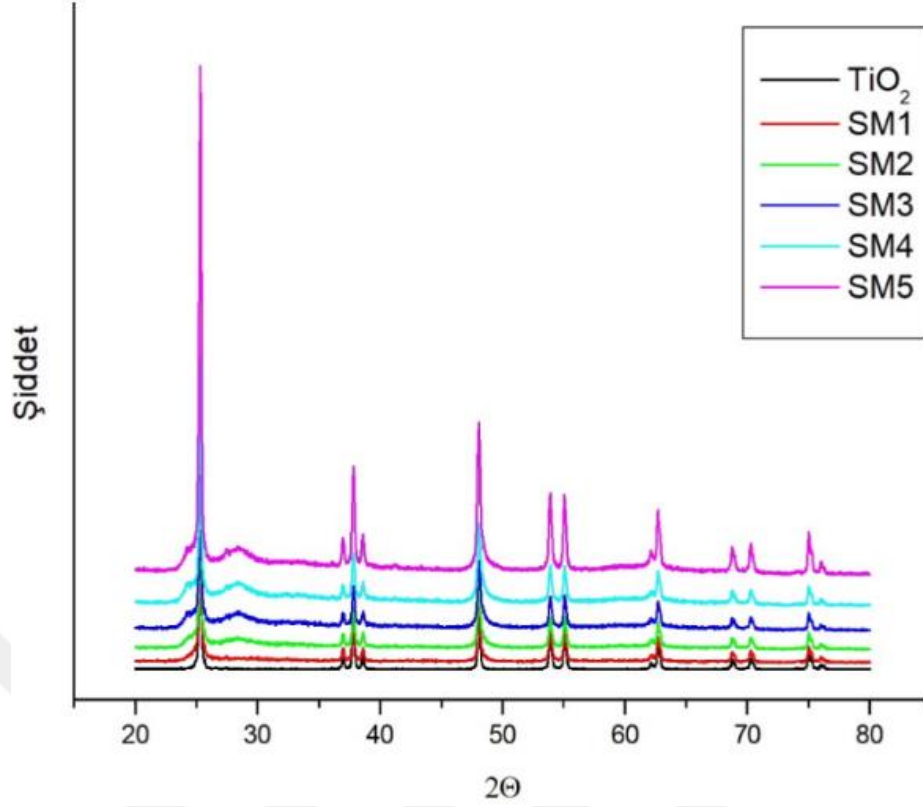
Çalışma kapsamında TiO<sub>2</sub> nanotüplerinin hidrotermal sentezinde sıcaklık etkisini gözlemlemek için 110 °C, 120 °C, 130 °C, 140 °C ve 150 °C olmak üzere 5 farklı sıcaklıkta sentez gerçekleştirilmiştir. Elde edilen numunelerin karakterizasyonu ise XRD, SEM ve BET yüzey alanı ölçüm cihazları ile yapılmıştır. Fotokatalitik aktivite sonuçları da aşağıda verilmektedir.

#### **5.1.1 XRD sonuçları**

Bu tez çalışması kapsamında farklı sıcaklıklarda sentezlenen TiO<sub>2</sub> nanotüplerin XRD desenleri Şekil 5.1’de verilmiştir. Tüm örneklerde 2θ=25’te anataz pik görülmektedir. Diğer anataz piki ise 2θ=38’de görülmektedir. Bu iki pik özellikle 120 ve 130 °C sıcaklıkta sentezlenen örneklerde daha belirgindir. Anataz fazın diğer pikleri 2θ=38, 2θ=48, 2θ=53’te görülmektedir. Rutil fazın 2θ=27,5’teki ana piki 150°C’ de gözlenmemektedir. Diğer örneklerde bu faz tespit edilmiştir. Şekil 5.1’deki bu pikler incelendiğinde hidrotermal sıcaklığın artışı ile rutil fazın şiddetinin giderek azaldığı gözlenmektedir. Buna göre hidrotermal sıcaklık artışı ile rutil fazın giderek kaybolduğu sonucuna varılmıştır. 2θ=57 ve 2θ=64’te rutil fazın diğer pikleri görülmektedir.

#### **5.1.2 Yüzey özellikleri karakterizasyon sonuçları**

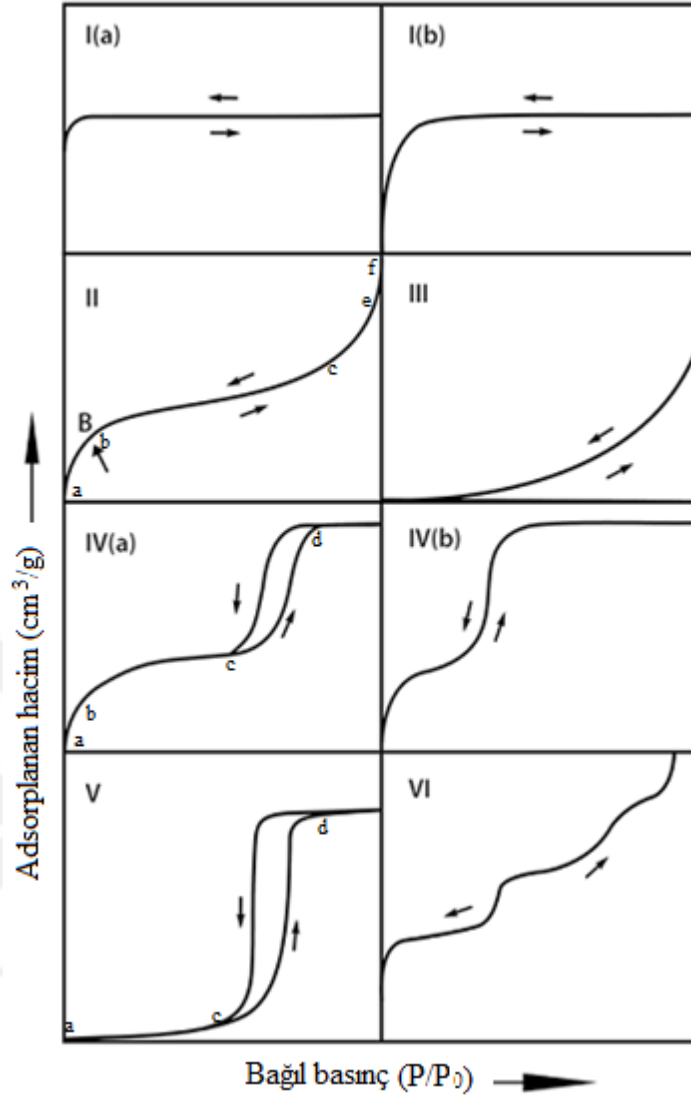
Bu tez çalışması kapsamında farklı hidrotermal sıcaklıklarda sentezlenen TiO<sub>2</sub> nanotüplerinin azot adsorpsiyon, desorpsiyon izotermi Şekil 5.4 ile Şekil 5.8 arasında, gözenek boyutu dağılımları ise Şekil 5.9 ile Şekil 5.13 arasında verilmiştir. Bu izotermilerden elde edilen yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek çapı değerleri Çizelge 5.1’de verilmiştir.



**Şekil 5.1:** Başlangıç  $\text{TiO}_2$ ,  $150^\circ\text{C}$ ,  $140^\circ\text{C}$ ,  $130^\circ\text{C}$ ,  $120^\circ\text{C}$ ,  $110^\circ\text{C}$ 'de 24 saat süreyle hazırlanan  $\text{TiO}_2$  nanotüplerinin X ışını kırınım deseni.

1985 IUPAC tavsiyelerinde, fiziksel adsorpsiyon izotermi altı türe ayrılmıştır. Son 30 yılda ise çeşitli yeni izoterm tipleri tanımlanmış ve bunların gözenek yapıları ile yakından ilişkili olduğu gösterilmiştir. Bunun sonucunda fiziksel adsorpsiyon izotermi ve ilgili histerezis döngülerinin IUPAC sınıflandırmalarında iyileştirilmeler yapılmıştır. Önerilen güncellenmiş fiziksel adsorpsiyon izoterm sınıflandırması, Şekil 5.2'de gösterilmiştir.

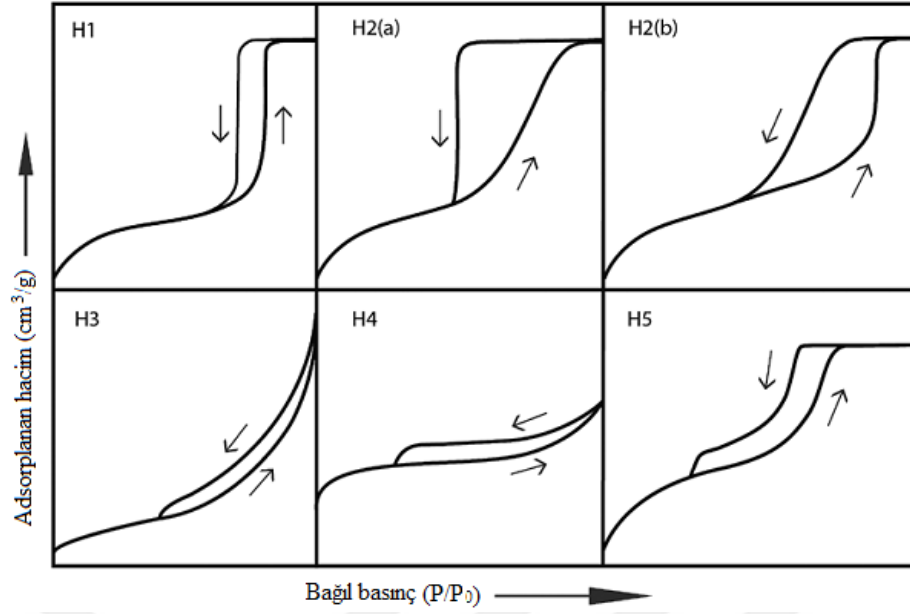
IUPAC sınıflandırmasında ki Tip IV izotermi mezogözenekli adsorbentlerde görülmektedir. Mezogözeneklerde bulunan adsorpsiyon adsorbent ile adsorbat etkileşimlerine ve yoğunlaşmış moleküllerin birbiri arasındaki etkileşimlere bağlıdır. Tip IV izotermi iki farklı şekilde görülebilir. Tip IV (a)'da bulunan histerezis halkası Tip IV (b)'de görülmektedir. Bu histerezis halkası ise desorpsiyon eğrisinin adsorpsiyon eğrisinden daha farklı bir yol izlediğini belirtir.



**Şekil 5.2:** IUPAC tarafından yapılan fiziksel adsorpsiyon izoterm sınıflandırılması [76].

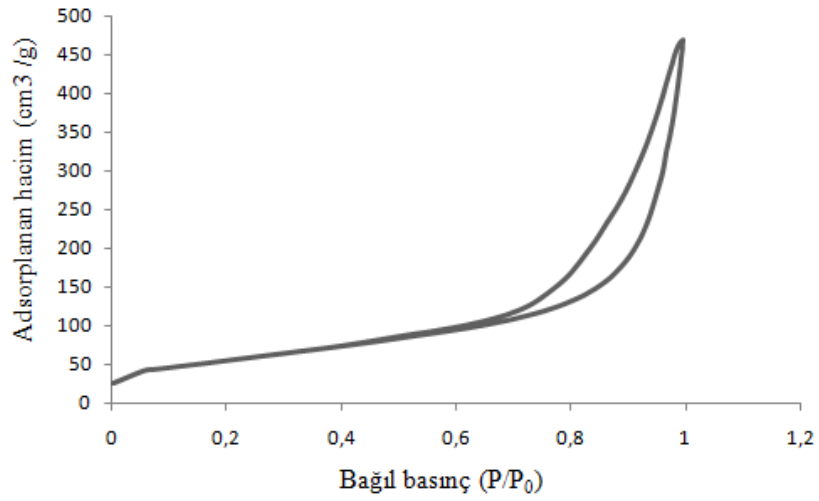
Birçok farklı histeresis döngüsü şekli bulunmaktadır fakat ana tipler Şekil 5.3'te belirtildiği gibidir. H1, H2 (a), H3 ve H4 tipleri 1985'in IUPAC sınıflamasında tanımlanmıştır. Sonrasında güncellenen altı karakteristik tipin her biri, gözenek yapısına ve adsorpsiyon mekanizmasının özelliklerine göre değişimler göstermiştir. H3 tip halkalarının ayırt edici özellikleri ise adsorpsiyon eğrisinin Tip II izoterme benzemesi ve desorpsiyon eğrisinin alt sınırının kavitasyon etkisinin görülmeye başladığı  $P/P_0$  değerinde olmasıdır [76].



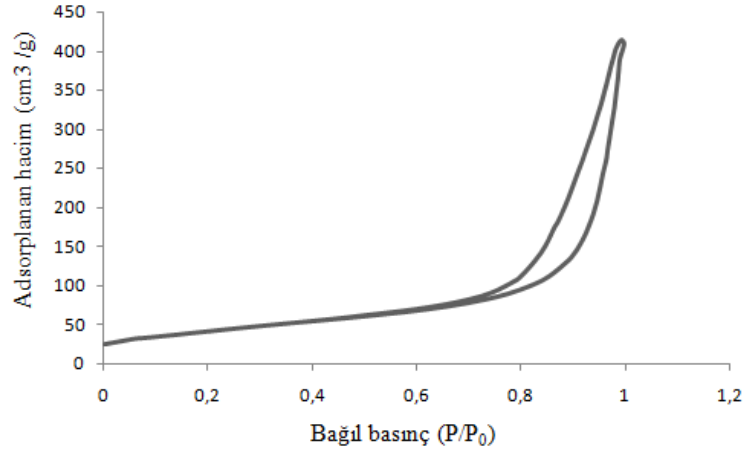


**Şekil 5.3:** IUPAC tarafından yapılan histerezis döngülerinin sınıflandırılması [76].

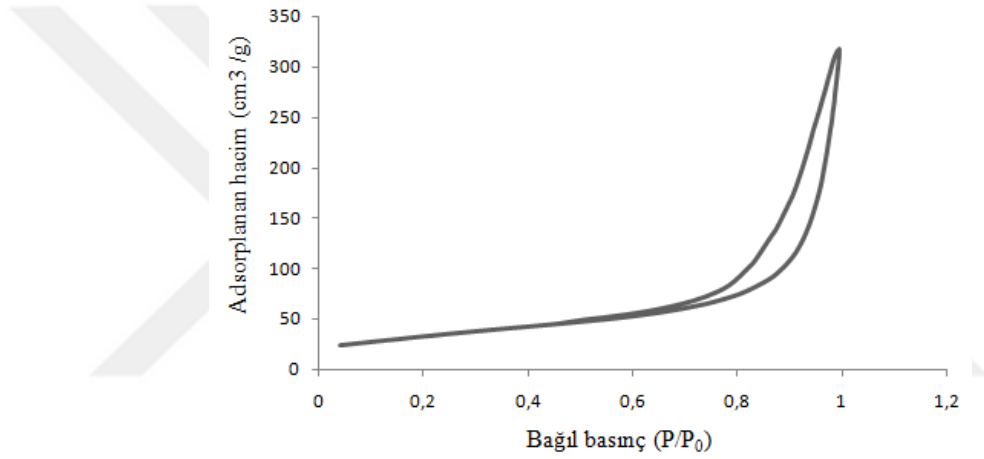
Şekil 5.4- Şekil 5.8' de görülen tüm adsorpsiyon desorpsiyon izotermi, IUPAC sınıflandırmasına göre tip IV H3 histerezis özelliğine sahiptir. Bu tip izoterm mezogözenekli katılara ait tipik izotermidir.



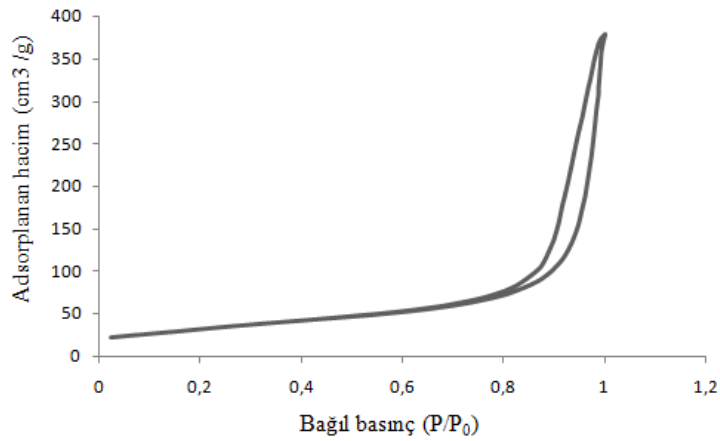
**Şekil 5.4:** 150°C' de 24 saat süreyle hazırlanan TiO<sub>2</sub> nanotüpün azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi.



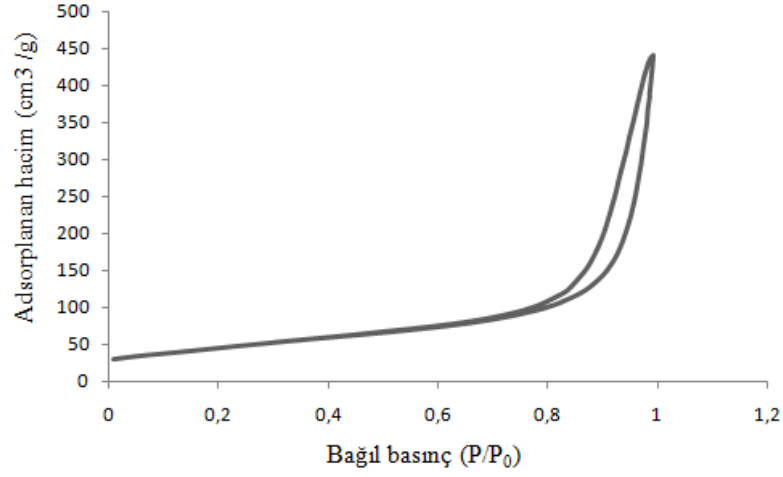
**Şekil 5.5:** 140°C' de 24 saat süreyle hazırlanan TiO<sub>2</sub> nanotüpün azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi.



**Şekil 5.6:** 130°C' de 24 saat süreyle hazırlanan TiO<sub>2</sub> nanotüpün azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi.

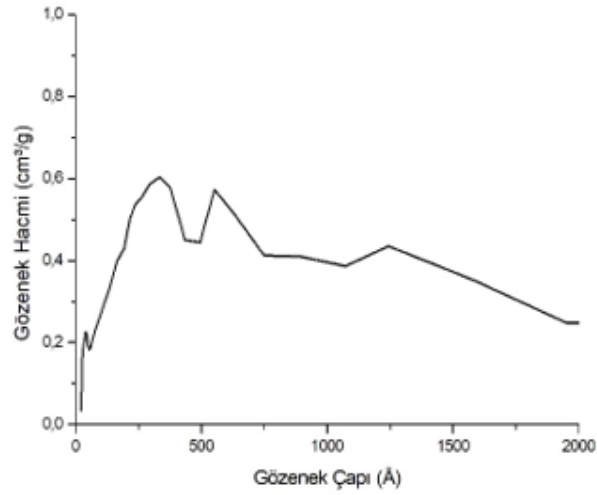


**Şekil 5.7:** 120°C' de 24 saat süreyle hazırlanan TiO<sub>2</sub> nanotüpün azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi.

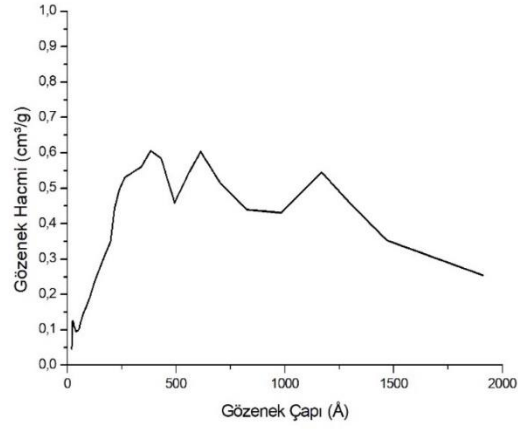


**Şekil 5.8:** 110°C' de 24 saat süreyle hazırlanan TiO<sub>2</sub> nanotüpün azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi.

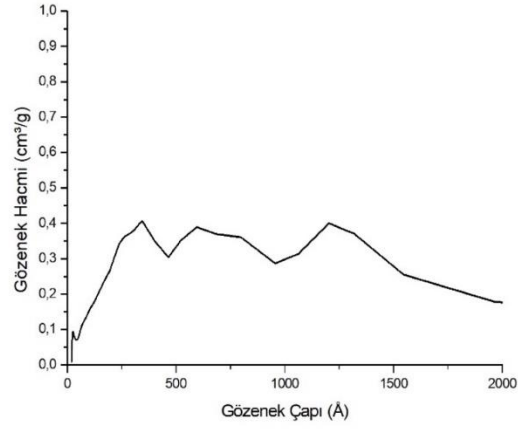
Şekil 5.9 ve Şekil 5.13'te görülen gözenek boyutu dağılımları incelendiğinde hidrotermal sıcaklığın artışı ile 0-2000 Å gözenek çapı aralığındaki pik sayısının arttığı görülmektedir. Hidrotermal sıcaklığın artışının, gözenek boyutunu azalttığı gözenek hacmini ise arttırdığı ve gözenek çapı dağılımı da göz önüne alındığında TiO<sub>2</sub> nanotüplerinin uzunluklarının ve sayılarının artışına neden olduğu düşünülmektedir.



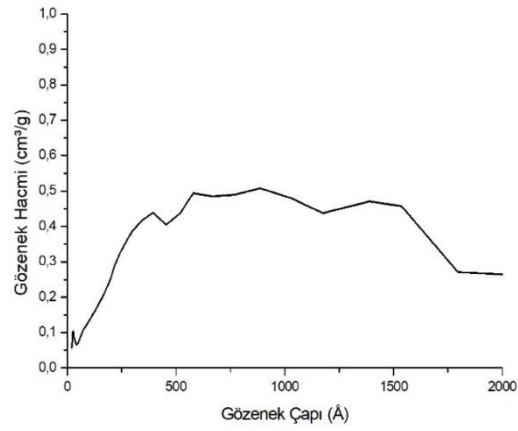
**Şekil 5.9:** 150°C' de 24 saat süreyle hazırlanan TiO<sub>2</sub> nanotüpün gözenek boyutu dağılımları.



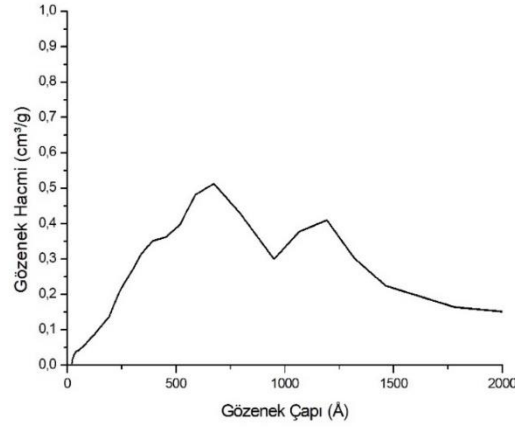
**Şekil 5.10:** 140°C' de 24 saat süreyle hazırlanan TiO<sub>2</sub> nanotüpün gözenek boyutu dağılımları.



**Şekil 5.11:** 130°C' de 24 saat süreyle hazırlanan TiO<sub>2</sub> nanotüpün gözenek boyutu dağılımları.



**Şekil 5.12:** 120°C' de 24 saat süreyle hazırlanan TiO<sub>2</sub> nanotüpün gözenek boyutu dağılımları.



**Şekil 5.13:** 110°C' de 24 saat süreyle hazırlanan TiO<sub>2</sub> nanotüpün gözenek boyutu dağılımları.

Çizelge 5.1'deki yüzey alanları ve gözenek hacmi hidrotermal sıcaklığın artışı ile artmaktadır. 150°C'de 24 saat sürede hidrotermal yöntemle sentezlenen örnek en yüksek yüzey alanına (196,07 m<sup>2</sup>/gr) sahiptir. Buna karşılık 110 °C'de sentezlenen örnek 64,56 m<sup>2</sup>/g ile en düşük yüzey alanına sahiptir.

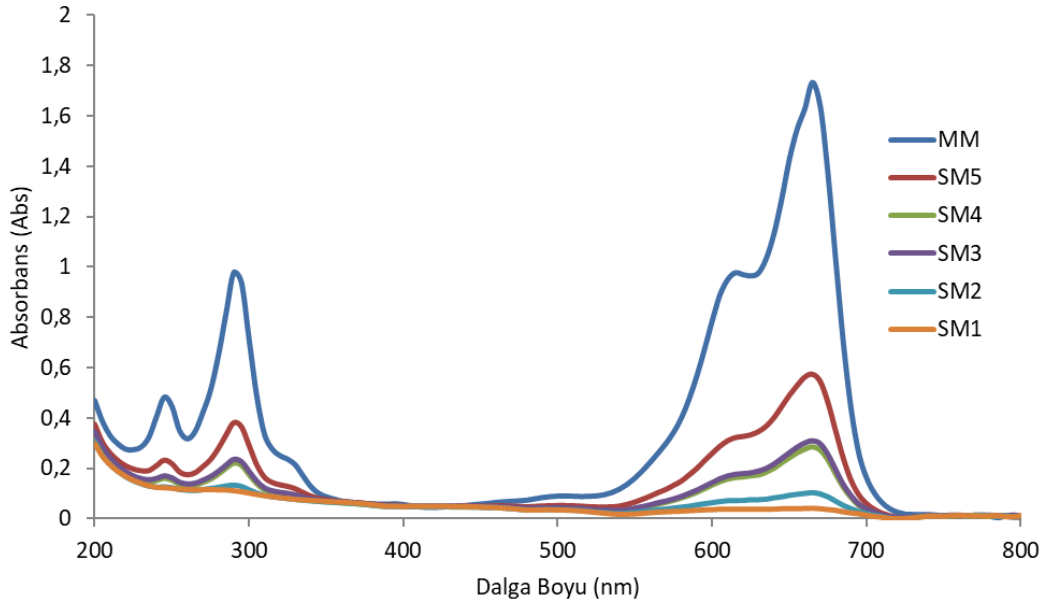
**Çizelge 5.1:** Farklı sıcaklıklarda hidrotermal yöntemle sentezlenen TiO<sub>2</sub> nanotüplerinin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapının karşılaştırılması.

Sıcaklık (°C)	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Gözenek Hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	Gözenek Çapı (Å)
150	196,07	0,7327	149,87
140	146,11	0,6553	184,03
130	116,92	0,5007	184,52
120	107,93	0,4920	214,42
110	64,56	0,4156	294,94

### 5.1.3 Fotokatalitik aktivite sonuçları

Farklı sıcaklıklarda sentezlenen TiO<sub>2</sub> nanotüplerinin fotokatalitik aktiviteleri UV-C ışığı altında, metilen mavisinin bozunması ile belirlenmiştir.

60. dakikada reaksiyon ortamından alınan örneklerin UV-Vis ile yapılan analizleri Şekil 5.14'te, 665 nmde ölçülen değerlerden elde edilen metilen mavisi bozunma yüzdeleri Çizelge 5.2'de verilmiştir. Şekil 5.14'de görüldüğü gibi en iyi metilen mavisi giderimi 150 °C'de sentezlenen nanotüp ile elde edilmiştir. Bunun nedeni 150 °C'de sentezlenen örneklerin sadece anataz faza ve en yüksek yüzey alanına sahip olması olarak yorumlanmıştır.



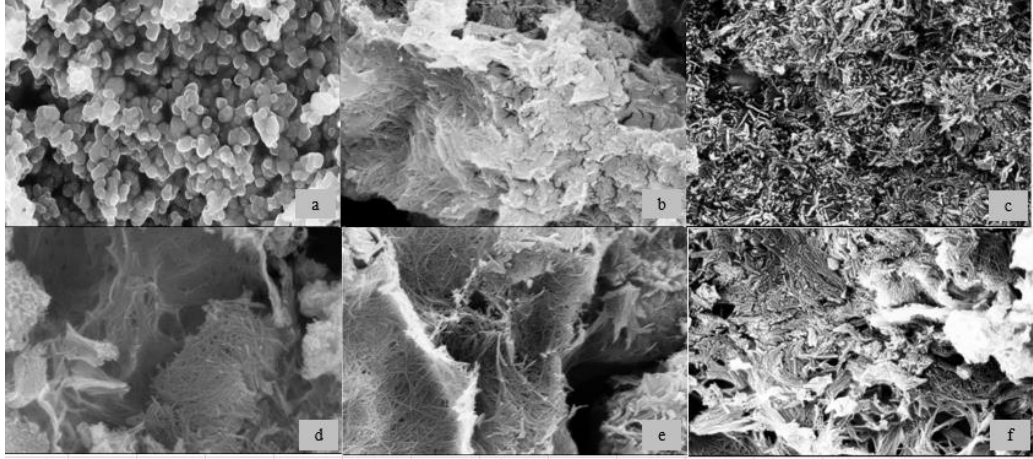
**Şekil 5.14:** Farklı sıcaklıklarda sentezlenen TiO<sub>2</sub> nanotüp kullanılarak yapılan fotokatalitik metilen mavisi bozunması sonrası alınan UV spektrumları.

**Çizelge 5.2:** Farklı sıcaklıklarda sentezlenen TiO<sub>2</sub> nanotüp kullanılarak yapılan fotokatalitik metilen mavisi % bozunma değerleri.

	t=0	SM-5	SM-4	SM-3	SM-2	SM-1
Absorbans	1,7344	0,5748	0,2864	0,3095	0,1044	0,0410
% Bozunma	0	66,8585	83,4877	82,1542	93,9817	97,6391

#### 5.1.4 SEM sonuçları

Şekil 5.15'te a'da görülen başlangıç TiO<sub>2</sub>' nin küre yapısında olduğu; titanyum nanotüplere ait olan b, c, d, e, f 'deki görüntülerin ise nanotüp yapıda olduğu rahatça seçilebilmektedir. Sıcaklığın artışı ile daha uzun ve daha fazla tüp sayısı elde edildiği, yüzey alanında ise artış olduğu Çizelge 5.1'de vurgulanmıştır. Şekil 5.15'deki SEM görüntüleri ile de bu durum desteklemektedir.



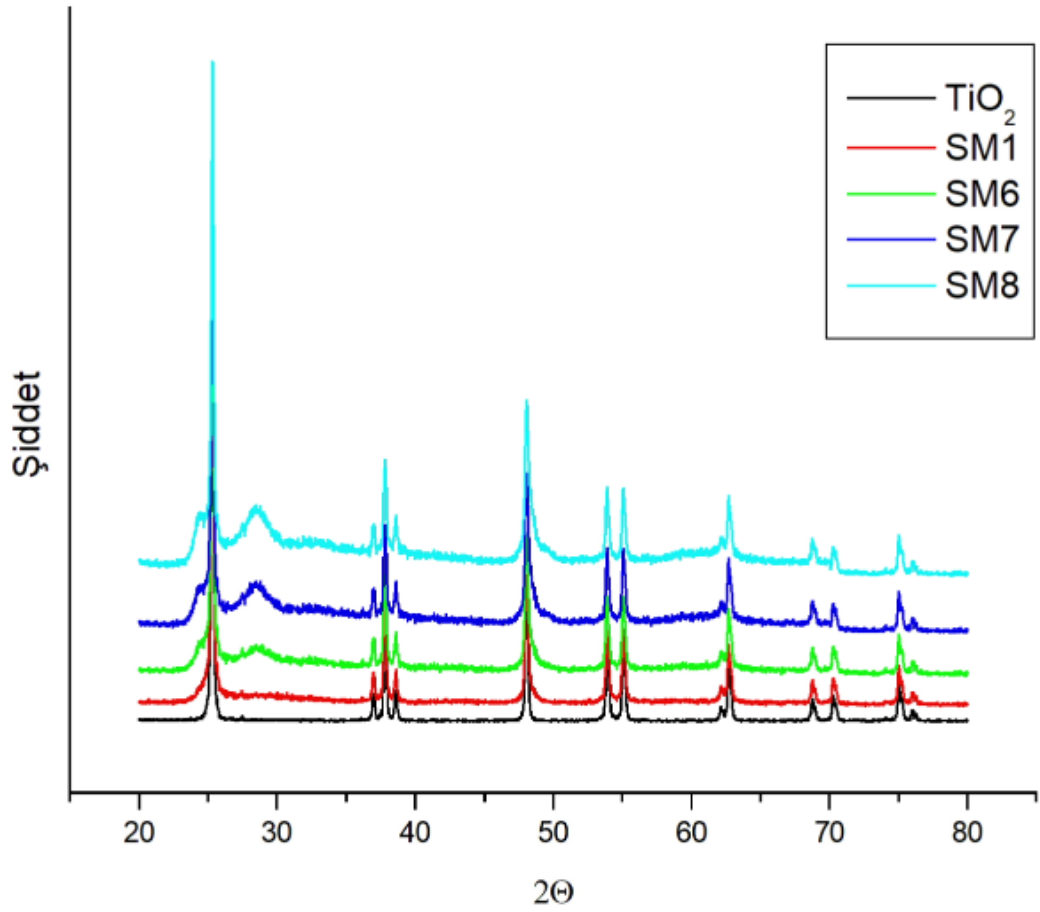
**Şekil 5.15:** Başlangıç  $\text{TiO}_2$  ve 24 saat süresince farklı sıcaklıklarda sentezlenen  $\text{TiO}_2$  nanotüplerin SEM görüntüleri (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $150\text{ }^\circ\text{C}$  , (c)  $140\text{ }^\circ\text{C}$ , (d)  $130\text{ }^\circ\text{C}$ , (e)  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , (f)  $110\text{ }^\circ\text{C}$ .

## 5.2 Hidrotermal Yöntemle TNT Sentezine Süre Etkisi

Çalışma kapsamında  $\text{TiO}_2$  nanotüplerinin hidrotermal sentezinde zamanın etkisini gözlemlemek için  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 12 saat, 24 saat, 36 saat ve 48 saat olmak üzere 4 farklı süre boyunca sentez gerçekleştirilmiştir. Elde edilen numunelerin karakterizasyonu ise XRD, SEM ve BET yüzey alanı ölçüm cihazları ile yapılmıştır. Fotokatalitik aktivite sonuçları da aşağıda verilmektedir.

### 5.2.1 XRD sonuçları

Hidrotermal yöntem ile  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ' de farklı sürelerde sentezlenen  $\text{TiO}_2$  nanotüplerin X ışını kırınım desenleri Şekil 5.16'da verilmiştir. Anataz faz  $2\theta=22$  ve  $2\theta=38$ ' de görülmektedir. Rutil faz ise  $2\theta=50$ ' de açıkça görülmektedir.  $2\theta=10$ 'da nanotüpe ait olmayan  $\text{TiO}_2$  fazı görülmektedir.

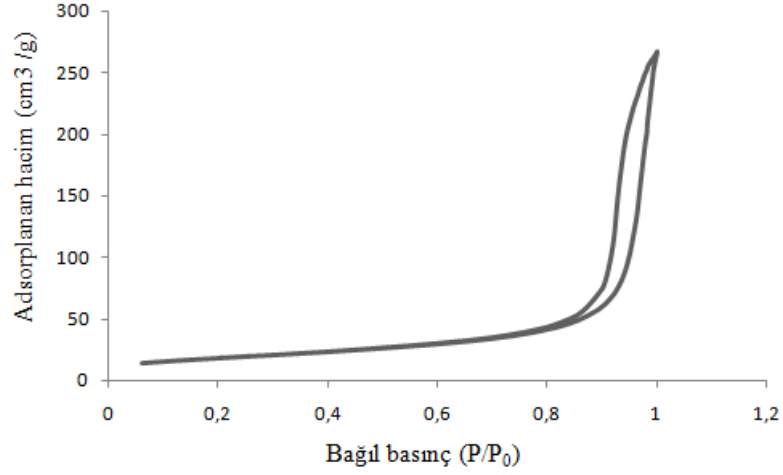


**Şekil 5.16:** Başlangıç  $\text{TiO}_2$  ve 12, 24, 48 saatte  $150^\circ\text{C}$ 'de hazırlanan  $\text{TiO}_2$  nanotüplerinin X ışını kırınım deseni.

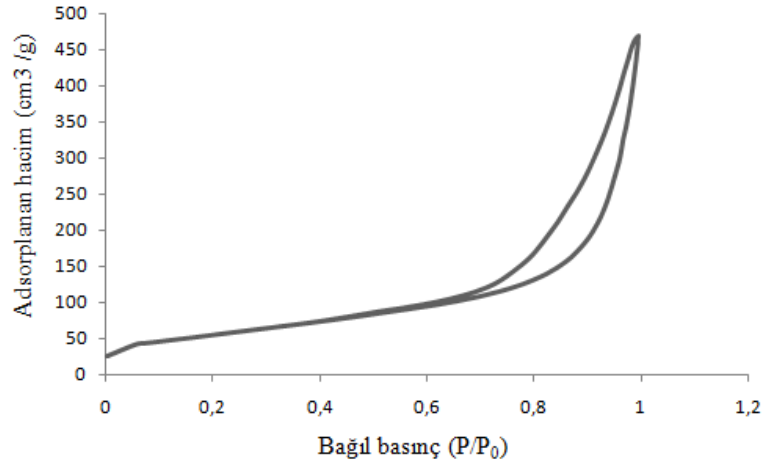
### 5.2.2 Yüzey özellikleri karakterizasyon sonuçları

$150^\circ\text{C}$ 'de farklı sürelerde sentezlenen  $\text{TiO}_2$  nanotüplerinin azot adsorpsiyon, desorpsiyon izotermi Şekil 5.17 ile Şekil 5.20 arasında, gözenek boyutu dağılımları ise Şekil 5.21 ile Şekil 5.24 arasında verilmiştir. Bu izotermilerden elde edilen yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek çapı değerleri Çizelge 5.2'de verilmiştir. Tüm izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre tip IV H3 histerezis özelliğine sahiptir.

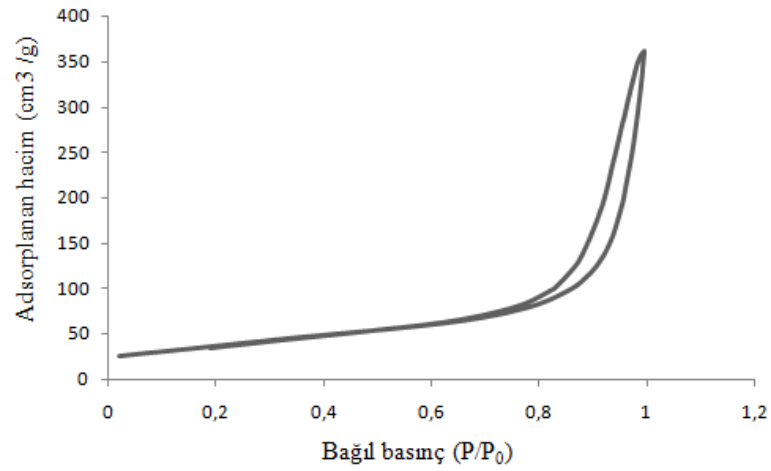




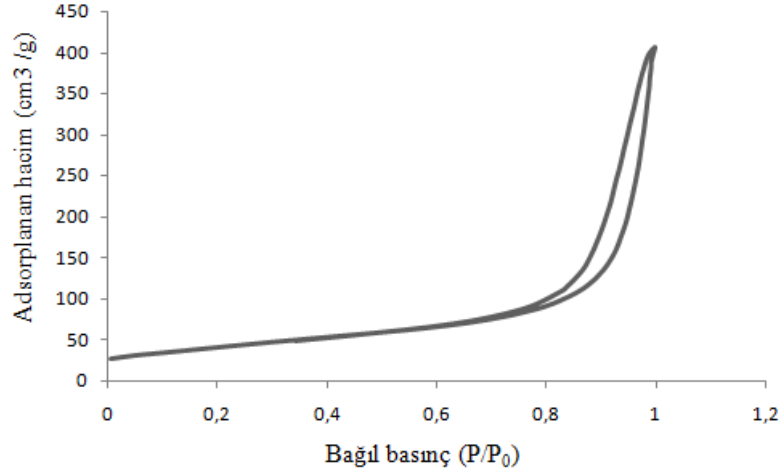
**Şekil 5.17:** 150°C' de 12 saat süreyle hazırlanan TiO<sub>2</sub> nanotüpün azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermeleri.



**Şekil 5.18:** 150°C' de 24 saat süreyle hazırlanan TiO<sub>2</sub> nanotüpün azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermeleri.

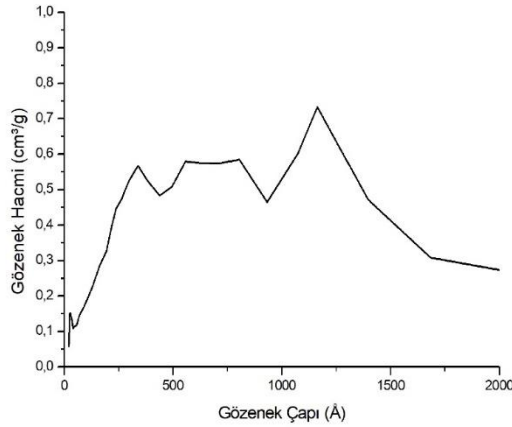


**Şekil 5.19:** 150°C' de 36 saat süreyle hazırlanan TiO<sub>2</sub> nanotüpün azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermeleri.

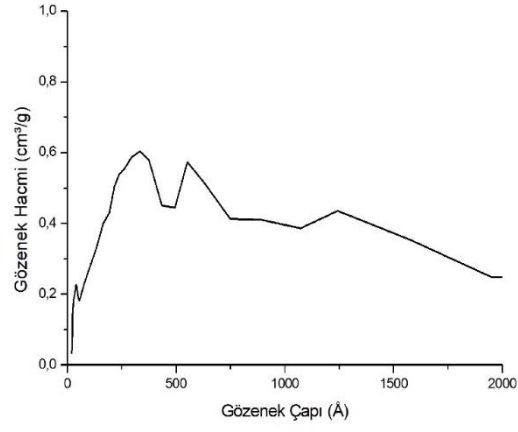


**Şekil 5.20:** 150°C' de 48 saat süreyle hazırlanan TiO<sub>2</sub> nanotüpün azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi.

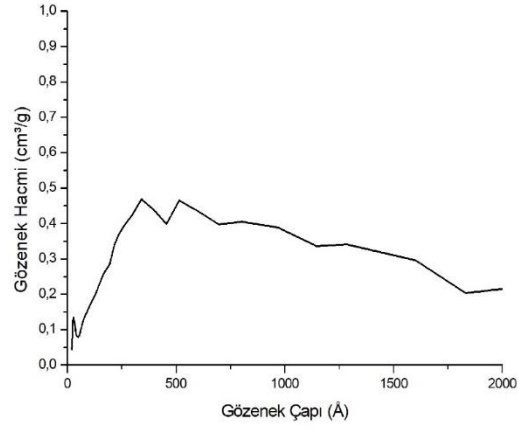
Şekil 5.21 ve Şekil 5.24'te görülen gözenek boyutu dağılımları incelendiğinde sentez süresinin artışı ile 0-2000 Å gözenek çapı aralığındaki pik sayısının değişmediği görülmektedir. Reaksiyon süresi 12 saatten 24 saate yükseldiğinde gözenek hacminde azalma, 36 saate yükseldiğinde ise gözenek hacminde artış gözlenmiştir. Gözenek hacminin düşük, yüzey alanının yüksek olduğu optimum süre 24 saattir.



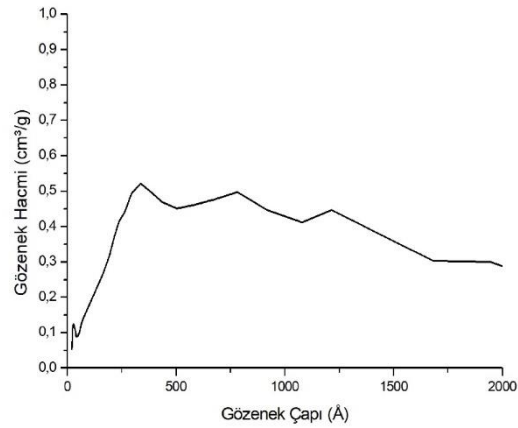
**Şekil 5.21:** 150°C' de 12 saat süreyle hazırlanan TiO<sub>2</sub> nanotüpün gözenek boyutu dağılımları.



**Şekil 5.22:** 150°C' de 24 saat süreyle hazırlanan TiO<sub>2</sub> nanotüpün gözenek boyutu dağılımları.



**Şekil 5.23:** 150°C' de 36 saat süreyle hazırlanan TiO<sub>2</sub> nanotüpün gözenek boyutu dağılımları.



**Şekil 5.24:** 150°C' de 48 saat süreyle hazırlanan TiO<sub>2</sub> nanotüpün gözenek boyutu dağılımları.

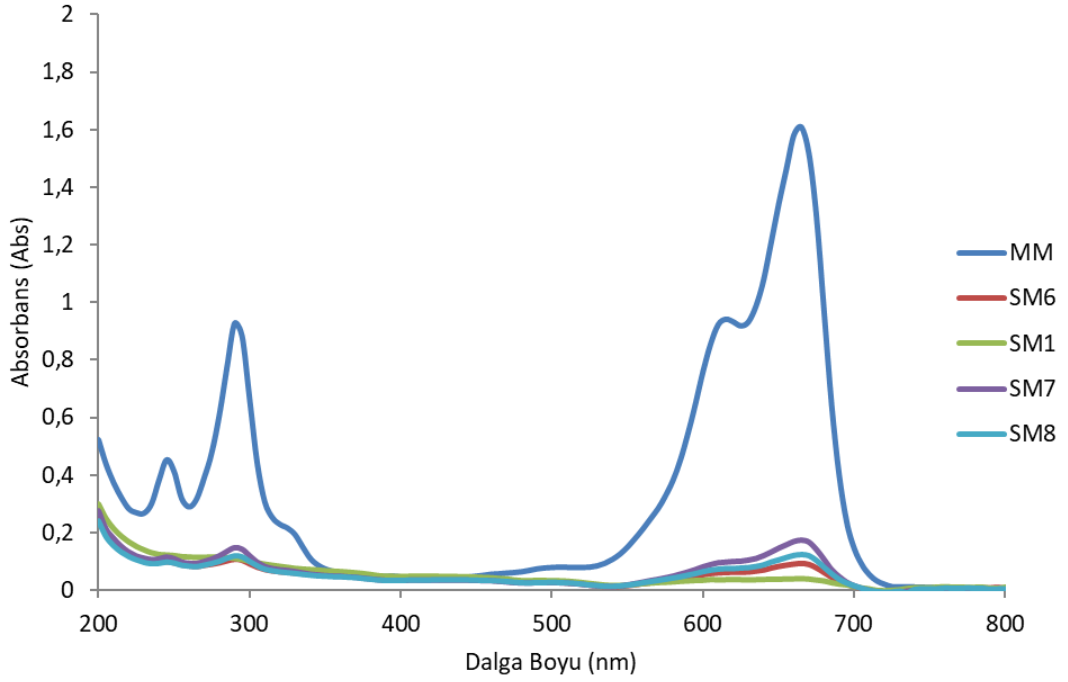
**Çizelge 5.3:** 150°C’de farklı sürelerde hidrotermal yöntemle sentezlenen TiO<sub>2</sub> nanotüplerinin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapının karşılaştırılması.

Süre (sa)	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Gözenek Hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	Gözenek Çapı (Å)
12	158,86	0,6926	181,62
24	196,07	0,7327	149,87
36	134,25	0,5540	175,72
48	142,46	0,6368	189,90

Çizelge 5.3’teki yüzey alanları ve gözenek hacmi sentez süresinin artması ile önce artış sonrasında azalma göstermiştir. 150°C’de 24 saat sürede hidrotermal yöntemle sentezlenen örnek en yüksek yüzey alanına (196,07 m<sup>2</sup>/gr) sahiptir. Buna karşılık 150°C’de 36 saat sürede sentezlenen örnek 134,25 m<sup>2</sup>/g ile en düşük yüzey alanına sahiptir.

### 5.2.3 Fotokatalitik aktivite sonuçları

150 °C’de farklı sürelerde sentezlenen TiO<sub>2</sub> nanotüplerinin fotokatalitik aktiviteleri UV-C ışığı altında, metilen mavisinin bozunması ile belirlenmiştir. 60. dakikada reaksiyon ortamından alınan örneklerin UV-Vis ile yapılan analizleri Şekil 5.25’te verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi en iyi metilen mavisi giderimi 150 °C’de 24 saat süreyle sentezlenen nanotüp ile elde edilmiştir. Optimum sentez süresi 24 saattir. Daha uzun sürelerde sentezlenen örneklerde fotokatalitik bozunma azalmaktadır.



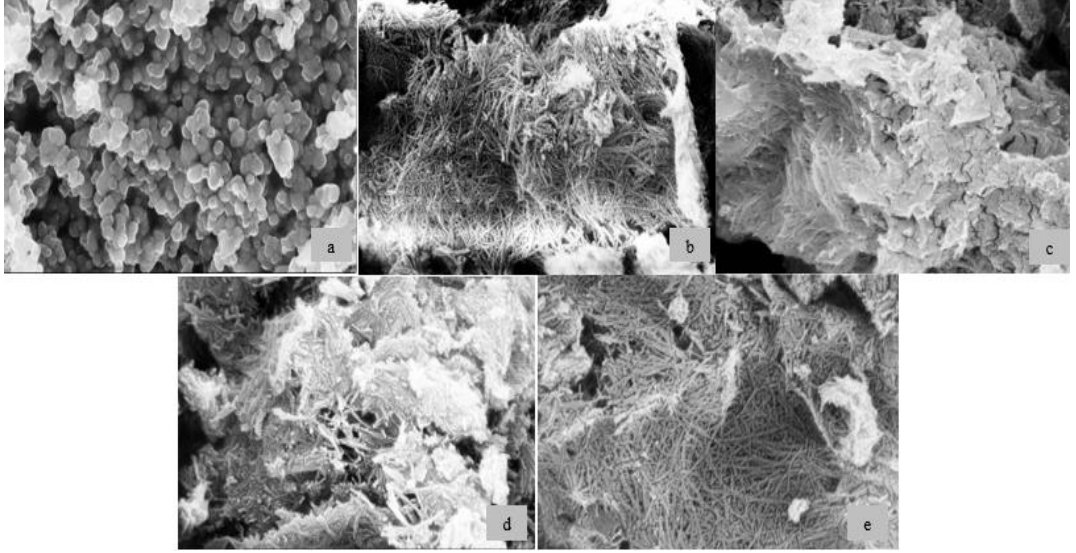
**Şekil 5.25:** Farklı sürelerde sentezlenen TiO<sub>2</sub> nanotüp kullanılarak yapılan fotokatalitik metilen mavisi bozunması sonrası alınan UV spektrumları.

**Çizelge 5.4:** Farklı sürelerde sentezlenen TiO<sub>2</sub> nanotüp kullanılarak yapılan fotokatalitik metilen mavisi % bozunma değerleri.

	t=0	SM-6	SM-1	SM-7	SM-8
Abs	1,6090	0,0917	0,0410	0,1741	0,1229
%	0	94,2986	97,4550	89,1792	92,3629

#### 5.2.4 SEM sonuçları

Şekil 5.26'da a'da görülen başlangıç TiO<sub>2</sub>' nin küre yapısında olduğu; b, c, d, e'deki görüntülerin ise nanotüp yapıda olduğu rahatça seçilebilmektedir. Reaksiyon süresinin 12 saatten 24 saate çıkarttığımızda, daha fazla tüp sayısı elde edildiği, yüzey alanında ise artış olduğu Çizelge 5.2'de vurgulanmıştı. Şekil 5.26'daki SEM görüntüleri ile de bu durum desteklenmektedir.



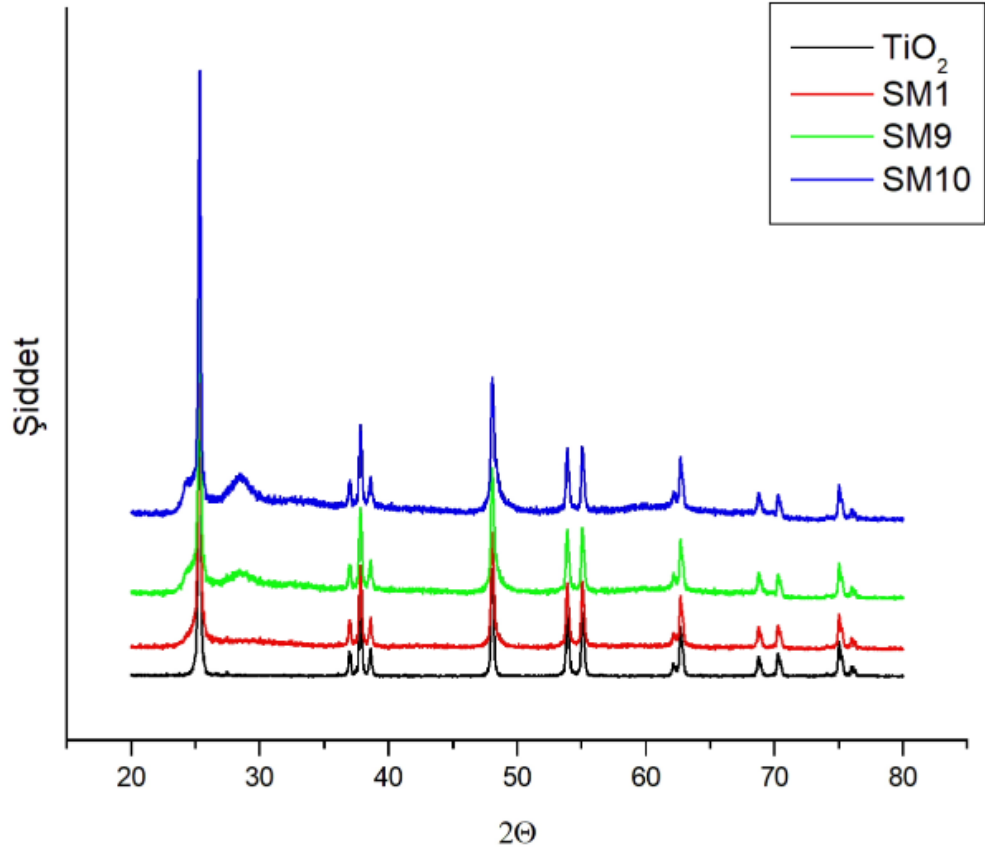
**Şekil 5.26:** Başlangıç  $TiO_2$  ve  $150^\circ C$ 'de farklı sürelerde hidrotermal yöntemle sentezlenen  $TiO_2$  nanotüplerin SEM görüntüleri (a)  $TiO_2$ , (b) 12 sa, (c) 24 sa, (d) 36 sa, (e) 48 sa.

### 5.3 Hidrotermal Yöntemle TNT Sentezine Başlangıç Miktarı Etkisi

Çalışma kapsamında  $TiO_2$  nanotüplerinin hidrotermal sentezinde başlangıç miktarının etkisini gözlemlemek için  $150^\circ C$ 'de 24 saat süreyle 1g, 2 g ve 3 g olmak üzere 3 farklı miktar ile sentez gerçekleştirilmiştir. Elde edilen numunelerin karakterizasyonu ise XRD, SEM ve BET yüzey alanı ölçüm cihazları ile yapılmıştır. Fotokatalitik aktivite sonuçları da aşağıda verilmektedir.

#### 5.3.1 XRD sonuçları

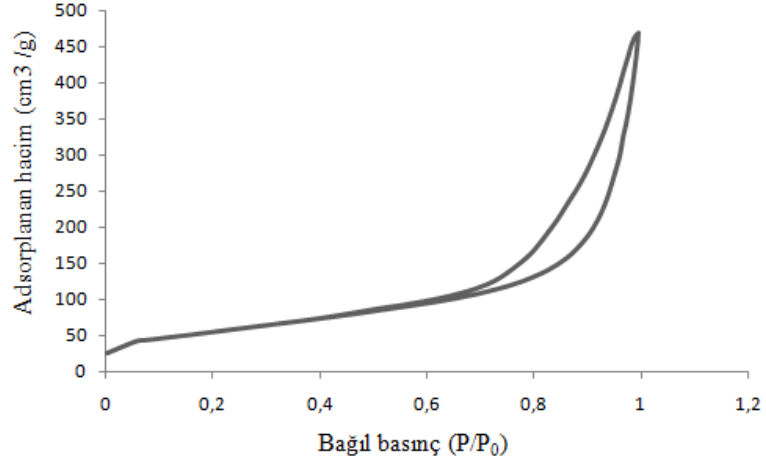
Hidrotermal yöntem ile  $150^\circ C$ 'de 24 saat süreyle farklı başlangıç  $TiO_2$  miktarları ile sentezlenen nanotüplerin X ışını kırınım desenleri Şekil 5.27'de verilmiştir. Anataz faz  $2\theta=22$  ve  $2\theta=38$ 'de görülmektedir. Rutil faz ise  $2\theta=50$ 'de açıkça görülmektedir.  $2\theta=10$ 'da nanotüpe ait olmayan  $TiO_2$  fazı görülmektedir. Başlangıç  $TiO_2$  miktarlarının artışı anataz fazın şiddetini azaltmıştır.



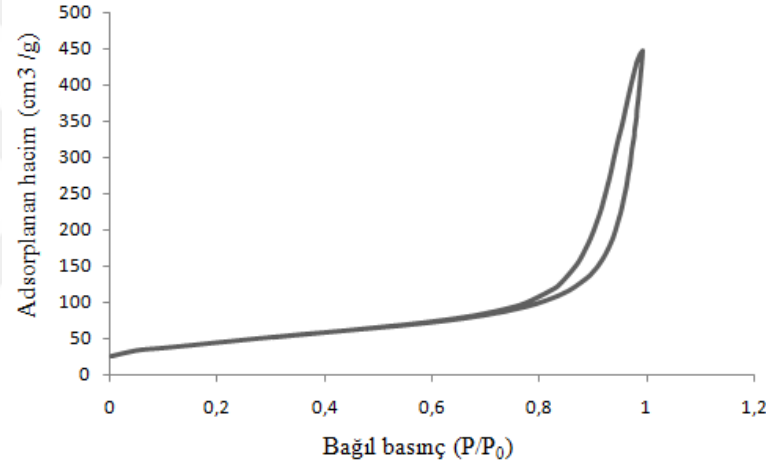
**Şekil 5.27:** Başlangıç  $\text{TiO}_2$  ve 24 saatte  $150^\circ\text{C}$ 'de farklı başlangıç miktarları ile hazırlanan  $\text{TiO}_2$  nanotüplerinin X ışını kırınım deseni.

### 5.3.2 Yüzey özellikleri karakterizasyon sonuçları

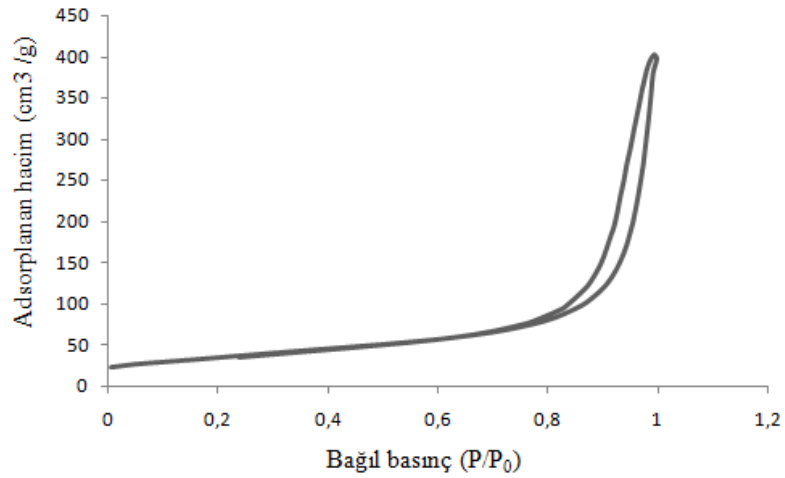
$150^\circ\text{C}$ 'de 24 saat süreyle farklı başlangıç  $\text{TiO}_2$  miktarları ile sentezlenen nanotüplerin azot adsorpsiyon, desorpsiyon izotermi Şekil 5.28 ile Şekil 5.30 arasında, gözenek boyutu dağılımları ise Şekil 5.31 ile Şekil 5.33 arasında verilmiştir. Bu izotermilerden elde edilen yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek çapı değerleri Çizelge 5.3'te verilmiştir. Tüm izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre tip IV H3 histerezis özelliğine sahiptir.



**Şekil 5.28:** 150°C' de 24 saatte 1 g başlangıç miktarı ile sentezlenen TiO<sub>2</sub> nanotüpün azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermeleri.



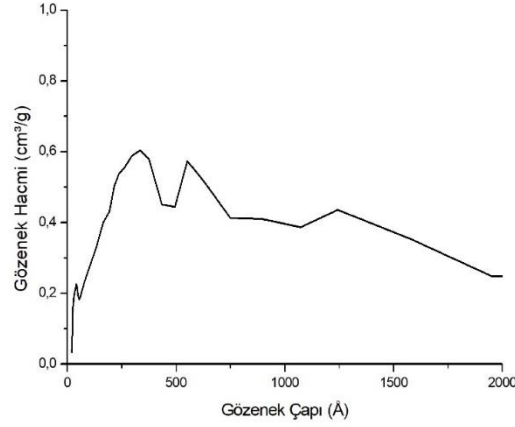
**Şekil 5.29:** 150°C' de 24 saatte 2 g başlangıç miktarı ile sentezlenen TiO<sub>2</sub> nanotüpün azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermeleri.



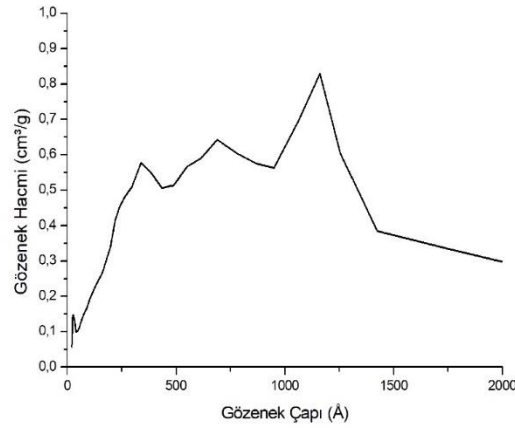
**Şekil 5.30:** 150°C' de 24 saatte 3 g başlangıç miktarı ile sentezlenen TiO<sub>2</sub> nanotüpün azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermeleri.



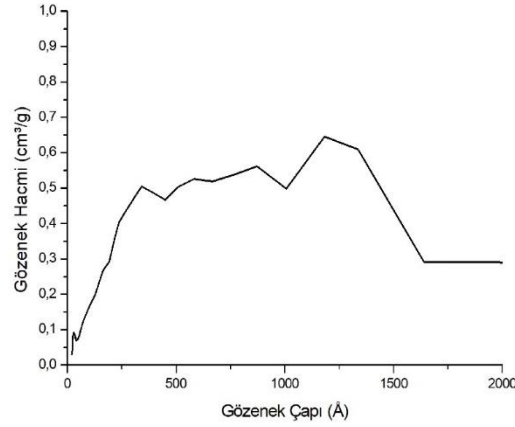
Şekil 5.31 ve Şekil 5.33'te görülen gözenek boyutu dağılımları incelendiğinde başlangıç  $\text{TiO}_2$  miktarındaki artış ile 0-2000 Å gözenek çapı aralığındaki pik sayısında artış görülmektedir. Başlangıç miktarı yükseldiğinde gözenek hacminde azalma azalma, gözenek çapında artış gözlenmiştir.



**Şekil 5.31:** 150°C' de 24 saatte 1 g başlangıç miktarı ile sentezlenen  $\text{TiO}_2$  nanotüpün gözenek boyutu dağılımları.



**Şekil 5.32:** 150°C' de 24 saatte 2 g başlangıç miktarı ile sentezlenen  $\text{TiO}_2$  nanotüpün gözenek boyutu dağılımları.



**Şekil 5.33:** 150°C' de 24 saatte 3 g başlangıç miktarı ile sentezlenen TiO<sub>2</sub> nanotüpün gözenek boyutu dağılımları.

Çizelge 5.5'teki yüzey alanları ve gözenek hacmi TiO<sub>2</sub> başlangıç miktarlarının artması ile azalma göstermiştir. 150°C'de 24 saat sürede 1 gram TiO<sub>2</sub> kullanılarak hidrotermal yöntemle sentezlenen örnek en yüksek yüzey alanına (196,07 m<sup>2</sup>/g) sahiptir. Buna karşılık 150°C'de 24 saat sürede 3 gram TiO<sub>2</sub> kullanılarak sentezlenen örnek 121,88 m<sup>2</sup>/g ile en düşük yüzey alanına sahiptir.

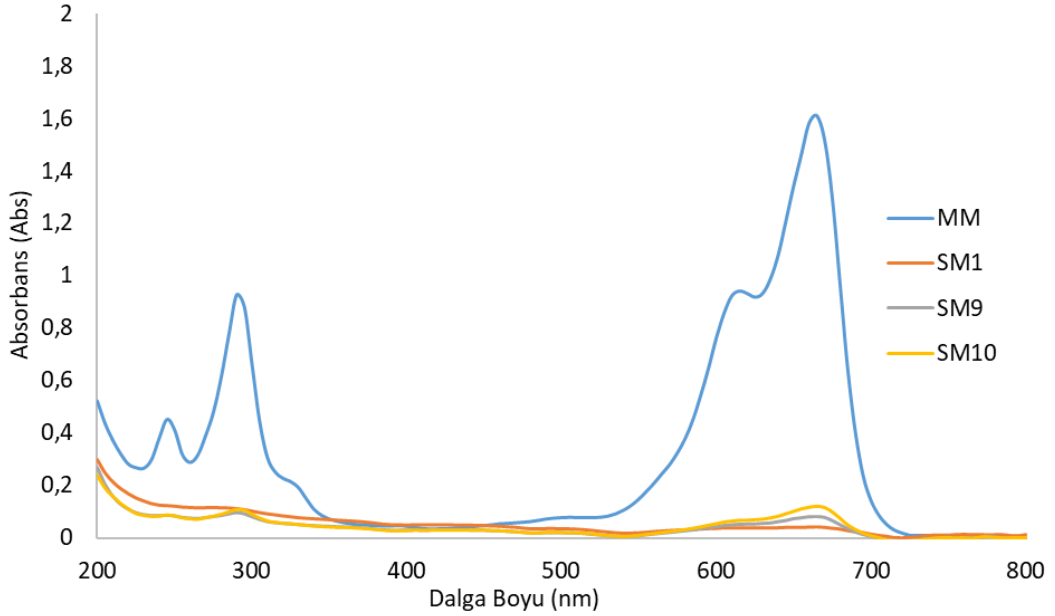
**Çizelge 5.5:** 150°C' de 24 saatte farklı TiO<sub>2</sub> başlangıç miktarları ile hidrotermal yöntemle sentezlenen TiO<sub>2</sub> nanotüplerinin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapının karşılaştırılması.

Başlangıç TiO <sub>2</sub> Miktarı (g)	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Gözenek Hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	Gözenek Çapı (Å)
1	196,07	0,7327	149,87
2	157,97	0,7039	187,99
3	121,88	0,6325	220,40

### 5.3.3 Fotokatalitik aktivite sonuçları

150 °C'de 24 saat süreyle farklı başlangıç TiO<sub>2</sub> miktarlarında sentezlenen nanotüplerin UV-C ışığı altında, metilen mavisinin bozunması ile belirlenen fotokatalitik aktivite sonuçları Şekil 5.34' te verilmiştir.

Reaksiyon ortamından 60. dakikalarda alınan örneklerin analizleri UV-Vis ile yapılmıştır. Şekilde görüldüğü gibi en iyi metilen mavisi bozunması 150 °C' de 24 saat süreyle 1 g TiO<sub>2</sub> ile sentezlenen nanotüp ile elde edilmiştir. Yüksek miktarda başlangıç TiO<sub>2</sub> miktarı fotokatalitik etkinliği azaltmaktadır.



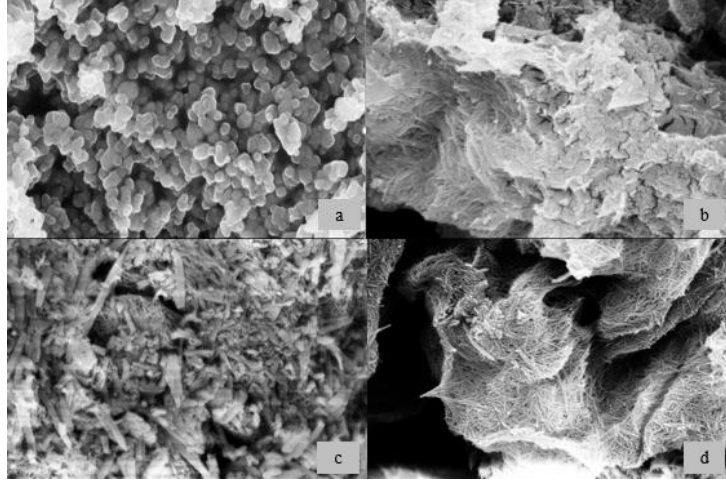
**Şekil 5.34:** Farklı başlangıç miktarlarında sentezlenen TiO<sub>2</sub> nanotüp kullanılarak yapılan fotokatalitik metilen mavisi bozunması sonrası alınan UV spektrumları.

**Çizelge 5.6:** Farklı başlangıç miktarlarında sentezlenen TiO<sub>2</sub> nanotüp kullanılarak yapılan fotokatalitik metilen mavisi % bozunma değerleri.

	t=0	SM-1	SM-9	SM-10
Abs	0,6090	0,010	0,0827	0,1223
%	0	97,4550	94,8604	92,4001

### 5.3.4 SEM sonuçları

Şekil 5.35'te a'da görülen başlangıç TiO<sub>2</sub>' nin küre yapısında olduğu; b, c d'deki görüntülerin ise nanotüp yapıda olduğu rahatça seçilebilmektedir. TiO<sub>2</sub> başlangıç miktarını arttırdığımızda daha az tüp sayısı elde edildiği, yüzey alanında ise azalma meydana geldiği Çizelge 5.3'de vurgulanmıştı. Şekil 5.35'deki SEM görüntüleri ile de bu durum desteklenmektedir. Başlangıç TiO<sub>2</sub> miktarının artışı ile Şekil 5.35 c'de görüldüğü gibi tüp yapısının yanı sıra nanotüp olmayan yapıları da oluşmaktadır.



**Şekil 5.35:** Başlangıç  $\text{TiO}_2$  ve  $150^\circ\text{C}$ 'de farklı başlangıç  $\text{TiO}_2$  miktarı kullanılarak hidrotermal yöntemle sentezlenen  $\text{TiO}_2$  nanotüplerin SEM görüntüleri (a)  $\text{TiO}_2$ , (b) 1 g, (c) 2 g, (d) 3 g.

## 6. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında hidrotermal yöntem ile farklı sıcaklık, süre ve başlangıç  $TiO_2$  miktarları kullanılarak  $TiO_2$  nanotüpler sentezlenmiş, XRD, SEM ve Azot Adsorpsiyon Desorpsiyon teknikleri ile kristal faz ve yüzey özellikleri karakterize edilmiş, metilen mavisi bozunması ile fotokatalitik aktiviteleri test edilmiştir.

Farklı sıcaklıklarda sentezlenen  $TiO_2$  nanotüpler anataz ve rutil fazlara sahiptir. Tüm adsorpsiyon desorpsiyon izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre tip IV H3 histerezis grubundadır. Fotokatalitik aktivite sonuçlarına göre en iyi metilen mavisi bozunması  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ' de sentezlenen  $TiO_2$  nanotüp örneklerinde gözlenmiştir. Bu nedenle tezin diğer parametrelerinde hidrotermal işlem sıcaklığı  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ' de sabit tutulmuştur.

$150\text{ }^\circ\text{C}$ ' de farklı sürelerde sentezlenen  $TiO_2$  nanotüpler kristal yapı olarak anataz ve rutil fazın yanında nanotüp olmayan  $TiO_2$  fazı da içermektedir. Azot adsorpsiyon, desorpsiyon izotermi sonuçlarından bu örneklerin IUPAC sınıflandırmasına göre tip IV H3 histerezis grubunda olduğu anlaşılmaktadır. Fotokatalitik aktivite sonuçlarına göre  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 24 saat süreyle sentezlenen örnek en iyi metilen mavisi bozunmasına sahiptir. Daha sonraki parametrenin incelenmesinde  $150\text{ }^\circ\text{C}$  hidrotermal sıcaklık ve 24 saat reaksiyon süresi sabit tutulmuştur.

Başlangıç  $TiO_2$  miktarının titanyum nanotüplerin yapısal ve fotokatalitik etkisinin incelenmesi amacıyla  $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat süreyle 1,2 ve 3 gram başlangıç  $TiO_2$  miktarlarında deneyler yapılmıştır. Bu örneklerin XRD analizlerinden başlangıç  $TiO_2$  miktarının artışıyla anataz ve rutil fazın şiddetlerinin azaldığı gözlenmiştir. Yüzey özellikleri azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi incelendiğinde tip IV H3 histerezis olduğu görülmüştür. Fotokatalitik aktivite sonuçlarına göre en iyi metilen mavisi bozunması  $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat süreyle 1 g başlangıç miktarında sentezlenen  $TiO_2$  nanotüp ile elde edilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda en iyi fotokatalitik aktivite sonuçlarını  $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat süre ile 1 gram başlangıç  $TiO_2$  koşullarında sentezlenen titanyum nanotüp ile ulaşılmıştır. Fotokatalitik reaktörde 60 dakika gibi kısa bir sürede ulaşılan bu

sonuçlar literatürdeki diğeri atık su arıtım çalışmalarının sonuçlarını da desteklemektedir. Bu nedenle bir boyutlu TiO<sub>2</sub> nanotüpler evre araştırmalarında atık üretmeyen ileri oksidasyon ile giderim yöntemleri arasında alternatif katalizör olarak kullanılabilereği sonucuna varılmıştır.

Literatürde TiO<sub>2</sub> nanotüplerin biyoloji alanında da kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Titanyum nanotüplerin yüksek yüzey alanları ve gözenek çap ve hacimlerinde olduğu bu çalışmada gözlenmiştir. 150 °C’de 24 saat süre ile 1 gram başlangıç TiO<sub>2</sub> koşullarında sentezlenen titanyum nanotüp 196,07 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına, 0,7327 cm<sup>3</sup>/g gözenek hacmine ve 14,987 nm gözenek çapına sahiptir. Bu özellikleri ile potansiyel ilaç taşımada kullanılabilerecek gözenekli bir malzemedir. Literatürde benzer özelliklere sahip farklı malzemelerin olduğu birçok çalışma mevcuttur. Örneğin Chen vd çalışmalarında mikrodalga ısıtma ile hidrotermal yöntem kullanarak çubuk şeklinde bir boyuta sahip nano-hidroksiapatit sentezlemişlerdir. Amino asit/Ca<sup>2+</sup> molar oranı 8 olan malzemenin yüzey alanı 93 m<sup>2</sup>/g, gözenek hacmi 0,4881 cm<sup>3</sup>/g ve gözenek çapı 17,9 nm olduğu rapor edilmiştir. Bir başka çalışmada Pajchel vd sol-jel yöntemiyle mezogözenekli MCM-48 sentezlemişlerdir. Yüzey alanı MCM-48 için 1300 m<sup>2</sup>/g, gözenek hacmi 1,00 cm<sup>3</sup>/g olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada elde edilen bulgu ve sonuçlar özellikle karakterizasyon kısmı biyoloji alanında çalışan araştırmacılara yardımcı olacaktır.

## KAYNAKLAR

- [1] Bavykin, D. V. & Walsh, F. C. (2010). *Titanate and Titania Nanotubes Synthesis, Properties and Applications*, RSC Publishing, Cambridge, United Kingdom, 1-7.
- [2] Nakata, K. & Fujishima, A. (2012). TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Design and Applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 13 (3), 169-189.
- [3] Lu, N., Zhao, H., Li, J., Quan, X. & Chen, S. (2008). Characterization of Boron Doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays prepared by electrochemical method and its visible light activity, *Separation and Purification Technology*, 62 (3), 668-673.
- [4] Caruso, F., Caruso, R. A. & Möhwald, H. (1998). Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating, *Science*, 282 (5391), 1111.
- [5] Sun, Y. & Xia, Y. (2002). Shape-Controlled synthesis of gold and Silver Nanoparticles, *Science*, 298 (5601), 2176.
- [6] Kasuga, T. B., Hiramatsu M., Hoson A., Sekino T. & Niihara K. (1998). Formation of titanium oxide nanotube, *Langmuir*, 14, 3160-3163.
- [7] Hoyer, P. (1996). Formation of a titanium dioxide nanotube array, *Langmuir*, 12, 1411-1413.
- [8] Gong, D., Grimes, C. A., Varghese, O. K., Hu, W., Chen Z. & Dickey E. C. (2001). Titanium Oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation, *Journal of Materials Research and Technology*, 16, 3331-3334.
- [9] Fang, M., Zeisberg, W. M., Condon, C., Mechold, U., Ogryzko V., & Danchin A. (2009). Degradation of NanoRNA is performed by multiple redundant RNases in bacillus subtilis, *Nucleic Acids Research*, 37, 5114.
- [10] Gleiter, H. (2000). Nanostructured Materials: Basic concepts and microstructure, *Acta Materialia*, 48, 1.
- [11] Skorokhod, V, Ragulya, A, & Uvarova, I. (2001). *Physico-chemical Kinetics in Nanostructured Systems*. Kyiv, Academperiodica, 180.
- [12] Pokropivny, V. V. & Skorokhod V. (2007). Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science, *Materials Science and Engineering C*, 27, 990.
- [13] Kim, Y. T., Han, J. H., Hong B. H. & Kwon Y. U. (2010). Electrochemical synthesis of CdSe quantum-Dot arrays on a graphene basal plane using mesoporous silica thin-film templates, *Advanced Materials*, 22, 515.
- [14] Zhang, G. & Wang, D. (2008). Fabrication of heterogeneous binary arrays of nanoparticles via colloidal lithography, *Journal of the American Chemical Society*, 130, 5616.
- [15] Wang, J., Lin, M., Yan, Y., Wan, Z., Ho P. C. & Loh K. P. (2009). CdSe/AsS Core-shell quantum dots: Preparation and two-photon fluorescence, *Journal of the American Chemical Society*, 131, 11300.
- [16] Gautam, U. K., Vivekchand, S. R. C., Govindaraj, A., Kulkarni, G. U., Selvi, N. R. & Rao, C. N. R. (2005). Generation of onions and nanotubes of GaS and GaSe through laser and thermally induced exfoliation, *Journal of the American Chemical Society*, 127, 3658.

- [17] Lee, J. Y., Hong, B.H., Kim, W. Y., Min, S. K., Kim, Y.&Jouravlev, M. V. (2009). Near-field focusing and magnification through self-assembled nanoscale spherical lenses, *Nature*, 460, 498.
- [18] Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354, 56.
- [19] Kuchibhatla, S. V. N. T., Karakoti A. S., Bera D.&Seal S. (2007). One dimensional nanostructured materials, *Progress in Materials Science*, 52, 699.
- [20] Huang, L., Wang, H., Wang, Z., Mitra, A., Zhao D.&Yan Y. (2002). Cuprite nanowires by electrodeposition from lyotropic reverse hexagonal liquid crystalline phase, *Chemistry of Materials*, 14, 876.
- [21] Okada, T., Kawashima, K., Nakata, Y.&Ning, X. (2005). Synthesis of ZnO nanorods by laser ablation of ZnO and Zn targets in He and O<sub>2</sub> background gas, *Japanese Journal of Applied Physics*, 44, 688.
- [22] Xia, H., Feng, J., Wang, H., Lai, M. O.&Lu, L. (2010). MnO<sub>2</sub> nanotube and nanowire arrays by electrochemical deposition for supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 195, 4410.
- [23] Li, G. R., Feng, Z. P., Zhong, J. H., Wang, Z. L.&Tong, Y. X. (2010). Electrochemical synthesis of polyaniline nanobelts with predominant electrochemical performances, *Macromolecules*, 43, 2178.
- [24] Park, J. M., Nalwa, K. S., Leung, W., Constant K., Chaudhary, S.&Ho, K. M. (2010). Fabrication of Metallic Nanowires and Nanoribbons Using Laser Interference Lithography and Shadow Lithography, *Nanotechnology*, 21, 215301.
- [25] Cao, L. M., Tian, H., Zhang, Z., Zhang, X. Y., Gao C. X.&Wang W. K. (2004). Nucleation and growth of feather-like boron nanowire nanojunctions, *Nanotechnology*, 15, 139.
- [26] Yoon, S. M., Hwang, I. C., Kim, K. S.&Choi, H. C. (2009). Synthesis of single-crystal Tetra(4-pyridyl) porphyrin rectangular nanotubes in the vapor phase, *Angewandte Chemie International Edition*, 48, 2506.
- [27] Wang, Y., Lee, J. Y., Kim, J. S., Kim, G. H.&Kim, K. S. (2007). Diameter- and length-dependent volume plasmon excitation of bismuth nanorods investigated by electron energy loss spectroscopy, *Chemistry of Materials*, 19, 3912.
- [28] Nayak, B. B., Behera, D.&Mishra, B. K. (2010). Synthesis of silicon carbide dendrite by the arc plasma process and observation of nanorod bundles in the dendrite arm, *Journal of the American Ceramic Society*, 93, 3080.
- [29] Mann, A. K. P.&Skrabalak, S. E. (2011). Synthesis of single-crystalline nanoplates by spray pyrolysis: A metathesis route to Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, *Chemistry of Materials*, 23, 1017.
- [30] Siril, P. F., Ramos L., Beaunier, P., Archirel, P., Etcheberry, A.&Remita H. (2009). Synthesis of ultrathin hexagonal palladium nanosheets, *Chemistry of Materials*, 21, 5170.
- [31] Vizireanu, S., Stoica, S. D., Luculescu, C., Nistor, L. C., Mitu, B.&Dinescu, G. (2010). Plasma Source, *Plasma Sources Science and Technology*, 19, 034016.
- [32] Jung, S. H., Oh, E., Lee, K. H., Yang, Y., Park, C. G.&Park, W. (2008). Sonochemical preparation of shape-selective ZnO nanostructures, *Crystal Growth & Design*, 8, 265.
- [33] Köksal, F.&Köseoğlu, R. (2014). *Nanoteknoloji ve Nanobilim*, Nobel Akademik Yayıncılık, Ankara, 1-27.
- [34] Tiwari, J. N., Tiwari, R. N.&Kim, K. S. (2012). Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices, *Progress in Materials Science*, 57 (4), 724-803.



- [35] **Hu, J. S., Zhong, L. S., Song, W. G. & Wan, L. J.** (2008). Synthesis of hierarchically structured metal oxides and their application in heavy metal ion removal, *Advanced Materials*, 20 (15), 2977-2982.
- [36] **Han, H., Riboni, F., Karlicky, F., Kment, S., Goswami, A., Sudhagar, P., Yoo, J., Wang, L., Tomanec, O., Petr, M., Haderka, O., Terashima, C., Fujishima, A., Schmuki, P. & R. Zboril, R.** (2017).  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 3D hierarchical nanostructures for enhanced photoelectrochemical water splitting, *Nanoscale*, 9 (1), 134-142.
- [37] **Wang, L. & Yamauchi, Y.** (2009). Facile synthesis of three-dimensional dendritic platinum nanoelectrocatalyst, *Chemistry of Materials*, 21, 3562.
- [38] **Wang, J. N., Su, L. F. & Wu, Z. P.** (2008). Growth of highly compressed and regular coiled carbon nanotubes by a spray-pyrolysis method, *Crystal Growth & Design*, 8, 1741.
- [39] **Liu, J., Essner, J. & Li, J.** (2010). Hybrid supercapacitor based on coaxially coated manganese oxide on vertically aligned carbon nanofiber arrays, *Chemistry of Materials*, 22, 5022.
- [40] **Lei, W., Liu, D., Zhang, J., Zhu, P., Cui, Q. & Zou V.** (2009). Direct synthesis, growth mechanism, and optical properties of 3D AlN nanostructures with urchin shapes, *Crystal Growth & Design*, 9, 1489.
- [41] **Hwang, I. C.** (2009). Controlling metal nanotoppings on the tip of silicide nanostructures, *Nanotechnology*, 20, 245605.
- [42] **Xu, H. F., Vanamu, G., Nie, Z., Konishi, H., Yeredla, R., Phillips, J., Wang Y. F.** (2006). *Nanomater*, 78902, 1-8
- [43] **Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery M. K., Falaras, P., Kontos, A. G., Dunlop, P. S. M., Hamilton, J. W. J., Byrne, J. A., O'Shea, K., Entezari, M. H. & Dionysiou, D. D.** (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Appl. Catal. B: Environ.*, 125, 331-349.
- [44] **Oi, L. E., Choo, M. Y., Lee, H. V., Ong, H. C., Abdulhamid and Juan J. C.** (2016). Recent advances of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) for green organic synthesis, *RSC Adv.*, 6 (110), 108741-108754.
- [45] **Byrappa, K., Lokanatha Rai, K. M. & Yoshimura, M.** (2000). hydrothermal preparation of TiO<sub>2</sub> and photocatalytic degradation of hexachlorocyclohexane and dichlorodiphenyltrichloromethane, *Environmental Technology*, 21 (10), 1085.
- [46] **Demeestere, K., Dewulf J. & Van Langenhove, H.** (2007). Heterogeneous photocatalysis as an advanced oxidation process for the abatement of chlorinated, monocyclic aromatic and sulfurous volatile organic compounds in air: state of the art, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 37 (6), 489-528.
- [47] **Landmann, M., Rauls, E. and Schmidt, W. G.** (2012). The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Condens. Mat.*, 24 (19), 195503 1-6.
- [48] **Lu, X., Xia, B., Liu, C., Yang, Y. & Tang H.** (2016). TiO<sub>2</sub>-Based nanomaterials for advanced environmental and energy-related applications, *J. Nanomater*, 2016, 1-3.
- [49] **Gür, M.** (2010). Nanomaterials in the Context of Nanoarchitecture, *Uludağ Univ. J. Fac. Eng.*, 15 (2), 81-90.
- [50] **Byranvanda, M. M., Kharat, A. N., Fatholahi, L. & Malekshahi Beiranvand, Z.** (2013). A review on synthesis of nano TiO<sub>2</sub> via different methods, *Journal of Nanostructures*, 3, 1-9.

- [51] **Kütükçü, İ.** (2011). *Titanyum Dioksit Nanotüplerin Fotoelektrokimyasal Etkinliklerinin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [52] **Lee J, Kim DH, Hong S-H, Jho JY. Lee, J., Kim, D.H., Hong, S.-H.&Jho, J.Y.** (2011). A hydrogen gas sensor employing vertically aligned TiO<sub>2</sub> nanotube arrays prepared by template-assisted method, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 160 (1), 494–498.
- [53] **Chon Chen, C., Cheng C. H., Lin, C. K.** (2013). Template assisted fabrication of TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> nanotubes, *Ceramics International*, 39, 6631-6636.
- [54] **Beşergil, B.** (2015). *Enstrümantal Analiz Temel İlkeler*, İzmir, Gazi Kitabevi, 149-150.
- [55] **Lippens, B.C., Boer, J. H.&Catal, J.** (1965). Studies on pore systems in catalysts. V. the t method, *PlumX Metrics*, 4, 319-323
- [56] **Powers, K. W., Brown, S. C., Krishna, V. B., Wasdo, S. C., Moudgil, B. M.&Roberts, S. M.** (2006). Research strategies for safety evaluation of nanomaterials, *Toxicological Sciences*, 90 (2), 296-303.
- [57] **Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A.&Thommes, M.** (2004). *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*, Particle Technology Series, Springer, New York.
- [58] **Güzel, F.** (1987). *Çeşitli Katıların B.E.T. Tek Nokta Yöntemi ile Yüzey Alanlarının Belirlenmesive Diğer Yöntemlerle Karşılaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- [59] **Leng, Y.** (2008). *Materials Characterization: Introduction to microscopic and spectroscopic methods*, JohnWiley & Sons (Asia) Pte. Ltd., Hong Kong University of Science and Technology.
- [60] **Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., &Bahnemann, D. W.** (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chemical Reviews*, 95 (1), 69.
- [61] **Kubacka, A., Fernandez-Garcia, M., &Colon, G.** (2011). Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications, *Chemical Reviews*, 112 (3), 1555.
- [62] **Mylonas, A., &Papaconstantinou, E.** (1994). Photocatalytic degradation of chlorophenols to CO<sub>2</sub> and HCL with polyoxotungstates in aqueous solution, *Journal of Molecular Catalysis*, 92 (3), 261-267.
- [63] **Sayılkan, F.** (2007). *Nano-TiO<sub>2</sub> Fotokatalizör Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [64] **Linsebigler, A. L., Lu, G., &Yates Jr, J. T.** (1995). Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results, *Chemical Reviews*, 95 (3), 735-758.
- [65] **Cao, L., Huang, A., Spiess, F. J., &Suib, S. L.** (1999). Gas-Phase oxidation of 1Butene using nanoscale TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *Journal of Catalysis*, 188 (1), 48.
- [66] **Vijayalakshmi, R.& Rajendran, V.** (2012). Synthesis and characterization of nano-TiO<sub>2</sub> via different methods, *Archives of Applied Science Research*, 4 (2), 1183-1190.
- [67] **Yucong, P., Sushil, K. K.&Wenli, D.** (2009). *College of Materials Science and Engineering*, South China University of Technology, Guangzhou, China.

- [68] **Shahrezaei, M., Habibzadeh S., Babaluo, A. A., Hossein Hosseinkhani H. Haghghi, M., Hasanzadeh A. & Tahmasebpour, R.** (2016). *Journal of Experimental Nanoscience*; 1745-8099 (Online).
- [69] **Hosgün H. L., & Aydın M. T.** (2019). Synthesis, characterization and photocatalytic activity of boron-doped titanium dioxide nanotubes, *Journal of Molecular Structure*, 1180, 676-682.
- [70] **Aydın M. T., & Hosgün H. L.** (2019). Hydrothermal synthesis and characterization of vanadium-doped titanium dioxide nanotubes, *Journal of the Australian Ceramic Society*, 2510-1560.
- [71] **Aydın M. T., Hoşgün H. L., Dede A., & Güven K.,** (2018). Synthesis, characterization and antibacterial activity of silver-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 205, 503–507.
- [72] **Shahrezaei M., Habibzadeh S., Babaluo A. A., Hosseinkhani H., Haghghi M., Hasanzadeh A., & Tahmasebpour R.** (2016). Study of synthesis parameters and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanostructures, *Journal of Experimental Nanoscience*, 12:1, 45-61.
- [73] **Lee D., Lee S., Rhee K. Y., & Park S.,** (2014). Effect of hydrothermal temperature on photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes, *Current Applied Physics*, 14, 415-420.
- [74] **Chen J., Liu J., Deng H., Yao S., Wang Y.,** (2020). Regulatory synthesis and characterization of hydroxyapatite nanocrystals by a microwave-assisted hydrothermal method, *Ceramics International*, 46(2), 2185–2193.
- [75] **Pajchel L., Kolodziejski W.,** (2018). Synthesis and characterization of MCM-48/hydroxyapatite composites for drug delivery: Ibuprofen incorporation, location and release studies, *Materials Science & Engineering C*, 91, 734–742.
- [76] **Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J. & Sing K. S. W.** (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution, *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051–1069.

## ÖZGEÇMİŞ



**Ad-Soyad** : Sinem MALÇOK  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 10.12.1989 BURSA  
**E-posta** : sinem.mlck@gmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2013, Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği
- **Yüksek Lisans** : 2019, Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği