

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ**

**Sevgi ATEŞ**

**FOTOKİMYASAL VE ELEKTROKİMYASAL  
YÖNTEMLERLE ATIK SULARDAKİ ORGANİK  
MADDELERİN OKSİDASYONU**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ADANA-2018**

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**


**FOTOKİMYASAL VE ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE  
ATIK SULARDAKİ ORGANİK MADDELERİN OKSİDASYONU**


**Sevgi ATEŞ**

**DOKTORA TEZİ**

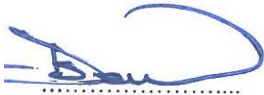
**KİMYA ANABİLİM DALI**


Bu Tez 23/11/2018 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından  
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

  
.....  
Prof. Dr. Birgül YAZICI  
DANIŞMAN

  
.....  
Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ  
ÜYE

  
.....  
Prof. Dr. Hamide KAVAK  
ÜYE

  
.....  
Prof. Dr. Sibel ZOR  
ÜYE

  
.....  
Prof. Dr. Ahmet Murat GİZİR  
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.  
**Kod No:**

**Prof. Dr. Mustafa GÖK  
Enstitü Müdürü**

Bu Çalışma TÜBİTAK 2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Doktora Burs  
Programı ve Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.  
Proje No: FDK-2015-5385

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve  
fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri  
Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

**FOTOKİMYASAL VE ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE ATIK SULARDAKİ ORGANİK MADDELERİN OKSİDASYONU**

Sevgi ATEŞ

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman : Prof. Dr. Birgül YAZICI  
Yıl: 2018, Sayfa:115  
Jüri : Prof. Dr. Birgül YAZICI  
: Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ  
: Prof. Dr. Hamide KAVAK  
: Prof. Dr. Sibel ZOR  
: Prof. Dr. Ahmet Murat GİZİR

Bu çalışmada, fotokimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle atık sularda bulunan organik maddelerin oksidasyonu için en uygun elektrot'un tasarımı hedeflenmiştir. Bu amaçla, ilk aşamada anodizasyon tekniği ile alüminyum levha üzerinde ideal altıgen yapıya sahip nanoporöz alümina (NPA) alt tabanlıklarını sentezlemek için uygun anodizasyon koşulları araştırılmıştır. NPA elektrotların gelişimi üzerinde çeşitli anodizasyon elektrolitlerin ve sürelerin etkisi ayrıntılı olarak FE-SEM tekniği kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca, NPA'nın ıslanabilirlik ve mekanik özellikleri, termal kararlılıkları sırasıyla temas açısı, mikro sertlik ve termogravimetrik TGA/DTA analiz teknikleriyle araştırılmıştır. Belirlenen optimum koşullarda oluşturulan NPA elektrotları SnO<sub>2</sub> ve InSnO<sub>2</sub> yarıiletkenleri ile farklı yöntemler kullanarak kaplanmıştır. Hazırlanan NPA-SnO<sub>2</sub> ve NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizörleri ile metil oranjin (MO)'ın fotokimyasal oksidasyonu UV ışığı altında gerçekleştirilmiştir. Başlangıç boya derişimi, pH, sıcaklık ve tekrar kullanılabilirlik gibi parametrelerin etkileri izlenmiştir. Deneysel verilerin kinetik analizi sonucunda E<sub>a</sub>, ΔH, ΔS ve ΔG gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Fotokimyasal oksidasyon işleminde MO'nun % giderim verimi en yüksek NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizörü varlığında elde edildiği belirlenmiştir. Elektrokimyasal oksidasyon işlemi ise NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizörü ile 20 mg/L MO+ 0,1M NaCl içerisinde farklı potansiyeller (0,5-1V) uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Uygulanan potansiyellere göre NPA-InSnO<sub>2</sub> elektrotun en az tahrip olduğu potansiyel değeri olarak 0,5 V seçilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Nanoporöz alümina, yarıiletken, SnO<sub>2</sub>, InSnO<sub>2</sub>, Fotokimyasal oksidasyon,

## ABSTRACT

## PhD THESIS

# THE OXIDATION OF ORGANIC SUBSTANCES IN WASTE WATER BY PHOTOCHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL METHODS

Sevgi ATEŞ

ÇUKUROVA UNIVERSITY  
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor : Prof. Dr. Birgül YAZICI  
Year: 2018, Pages: 115  
Jury : Prof. Dr. Birgül YAZICI  
: Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ  
: Prof. Dr. Hamide KAVAK  
: Prof. Dr. Sibel ZOR  
: Prof. Dr. Ahmet Murat GİZİR

In this study, it is aimed to design the most suitable electrode for the oxidation of organic matter in wastewater by photochemical and electrochemical methods. For this purpose, suitable anodization conditions were investigated for the synthesis of Nanoporous alumina (NPA) with ideal hexagonal structure on aluminum plate by anodization technique. The effect of various anodization electrolytes and times on the development of NPA electrodes was investigated using FE-SEM technique. In addition, the wettability, thermal stability and mechanical properties of NPA were investigated by contact angle, microhardness and thermogravimetric TGA / DTA analysis techniques, respectively. The NPA electrodes formed under optimum conditions were prepared using different coating methods with SnO<sub>2</sub> and InSnO<sub>2</sub> semiconductors. The photochemical oxidation of methyl orange (MO) with NPA-SnO<sub>2</sub> and NPA-InSnO<sub>2</sub> photocatalysts was performed under UV light. The effects of initial dye concentration, pH, temperature and reusability parameters were monitored. As a result of the kinetic analysis of experimental data, thermodynamic parameters such as E<sub>a</sub>, ΔH, ΔS and EG were calculated. As a result, it was determined that MO% was obtained in the presence of the highest removal efficiency of NPA-InSnO<sub>2</sub>. The electrochemical oxidation process was performed by applying different potentials (0.5-1V) in 20 mg / L MO + 0.1 M NaCl with NPA-InSnO<sub>2</sub> photocatalyst. The most suitable potential value for electrode is 0.5 V.

**Key Words:** Nanoporous alumina, semiconductor, SnO<sub>2</sub>, InSnO<sub>2</sub>, photochemical oxidation,

## GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Son yıllarda geleneksel arıtma yöntemlerinin atık sulardaki organik kirlilikleri deşarj standartlarına ulaştırmada yetersiz kalması ve nitelikli suyun temini, endüstriyel atık suyun uzaklaştırılması ile artan maliyetler, endüstrileri daha etkin su yönetimi yaklaşımlarına ulaşma konusunda araştırmalara yöneltmiştir. Bu araştırmalar atık suyun arıtılarak geri kazanımı ve endüstride tekrar kullanımının sağlanması için ileri arıtma teknolojilerine ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir. İleri oksidasyon teknolojisi endüstriyel atık su arıtma uygulamaları sahasında başarısını ispatlamış teknolojilerin başında gelmektedir. İleri oksidasyon teknolojisi, ana reaktifin elektron olması, elektrokimyasal işlem sonucunda yeni ürünlerin geliştirilmesi veya mevcut atıkların daha az zararlı hale getirilmesini sağlayarak ekolojik dengeyi bozmaması açısından oldukça önemlidir. Bu doğrultuda sunulan çalışmada amacımız, katalitik etkinliği artırılmış elektrotun tasarımı ile metil oranj (MO) gibi organik maddelerin en uygun olduğu oksidasyon koşullarının belirlenerek, arıtılması daha güç olan kirleticiler için bir model oluşturmasını sağlamaktır.

Birçok malzemelerin nano boyutta üretilmesi ile katalitik özellikleri artırılmakta ve pek çok uygulama alanlarında avantaj sunmaktadır. Tanecik boyutu nano boyutlara ulaştığında yüzey alanı artar ve birbiriyle etkileşimi artan daha aktif malzemeler elde edilir. Bu durumdan dolayı özellikle fotokatalitik ve elektrokatalitik alanlarda daha çok nano boyutta sentez tercih edilmekte ve amaçlanmaktadır. Çalışmanın ilk kapsamında, daha ucuz, doğada bol miktarda bulunan, daha hafif, dayanımı yüksek olan alüminyum levhalar iki adımlı anodizasyon tekniğiyle uygun koşullar altında sentezlenip alt tabanlık olarak kullanılmıştır. Sıkı paketlenmiş ideal altıgen yapıya sahip nanoporöz alümina'nın oluşumunda (NPA) uygulanan anodizasyon süresi ve anodizasyon elektrolitinin NPA morfolojisine olan etkileri incelenmiştir. Elde edilen NPA elektrotlarının morfolojisi, kompozisyonu, ıslanabilirlik ve mekanik özellikleri, termal

kararlılıkları FE-SEM, EDX, temas açısı, mikro sertlik ve termogravimetrik (TGA/DTA) analiz teknikleriyle kapsamlı olarak incelenmiştir.

Alt tabanlık olarak oluşturulan Nanoporöz alümina yalıtkan forma sahiptir. Ancak fotokimyasal ve elektrokimyasal oksidasyon işleminde organik kirliliklerinin bozunmasını sağlayacak radikal ve türevlerini oluşturabilmek amacıyla NPA elektrotunun iletkenliğinin sağlanması gerekmektedir. Çalışmanın ikinci kapsamında optimum koşullarda üretilen NPA elektrotu; geniş bant aralığına sahip, yüksek iletkenlikte, yüzeye sıkı tutunabilen, termal bakımından kararlı, optik geçirgenlik özelliklerine sahip olan SnO<sub>2</sub> ve InSnO<sub>2</sub> yarıiletkenleri ile kaplanarak iki farklı fotokatalizör (NPA-SnO<sub>2</sub> ve NPA-InSnO<sub>2</sub>) hazırlanmıştır.

SnO<sub>2</sub>'nin geniş bant aralığı, mükemmel kimyasal stabilitesi, alkali ve asit ortamına karşı direnci, olumsuz yan etki olmaksızın fotokimyasal sistemlerde fotokatalizör olarak kullanımı ile ideal bir malzeme haline gelmiştir. Optimum koşullarda iki adımlı anodizasyon tekniği ile sentezlenen NPA elektrodu sol jel yöntemi ile SnO<sub>2</sub> kaplanmıştır. Uygun maliyetli ve basit ekipmanlardan oluşan sol-jel tekniği tercih edilerek çevreye dost kimyasallar kullanılmıştır. Elde edilen NPA-SnO<sub>2</sub> elektrotlarının karakterizasyonu FE-SEM, EDX, XRD, FT-IR ve temas açısı ölçüm yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan NPA-SnO<sub>2</sub> fotokatalizörü ile UV ışığı altında metil oranj (MO) boyar maddesinin fotokimyasal oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Başlangıç boya derişimi, pH, sıcaklık ve tekrar kullanılabilirlik gibi parametrelerin fotokimyasal oksidasyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Ayrıca, deneysel sonuçlardan elde edilen veriler ışığında termodinamik hesaplamalar yapılarak tepkime kinetiği araştırılmıştır.

Yarıiletkenin yasak bant boşluğu ve iletkenliği fotokatalitik performansı etkileyen en önemli parametrelerdir. Fotokatalitik etkinliği arttırmak için kompozit kaplamalarda elde edilen film tabakaların iletkenliğinin sağlanarak yüksek yük taşıyıcı yoğunluğuna sahip olması gerekmektedir. Bu taşıyıcılar serbest elektronlar ve oksijen boşluklarıdır. Bu amaç doğrultusunda, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e Sn katkılandırılmasıyla indiyum kalay oksit (InSnO<sub>2</sub>) yarıiletkeninde, kalay (Sn) ve oksijen (O) boşlukları

yüksek iletkenliğe katkıda bulunarak fotokatalitik aktiviteyi artırmaktadır. Çalışmanın üçüncü kapsamında en uygun koşullarda iki adımlı anodizasyon yöntemi ile üretilen NPA elektrodu sol-gel spin coating kaplama tekniği ile  $\text{InSnO}_2$  kaplanmıştır. Elde edilen  $\text{NPA-InSnO}_2$  fotokatalizörünün MO'nun fotokimyasal oksidasyonu üzerindeki etkisi, UV ışığı altında değişik parametreler (başlangıç boya derişimi, pH, sıcaklık ve tekrar kullanılabilirlik) izlenerek araştırılmıştır. FE-SEM, EDX, XRD, FT-IR ve temas açısı ölçüm yöntemleri ile  $\text{NPA-InSnO}_2$  elektrodunun morfolojisi aydınlatılmıştır.  $\text{NPA-InSnO}_2$  fotokatalizörünün organik kirlenici içeren endüstriyel atık suların fotokimyasal oksidasyonunda  $\text{NPA-SnO}_2$  fotokatalizörüne göre daha yüksek verime sahip olduğu tespit edilmiştir.

Atık su arıtım tekniklerinin en üst düzeyde geliştirilmesine yönelik ilerlemelerin sağlanması için uygulanan elektrokimyasal oksidasyon yöntemlerinde çevreye dost ekipmanlarla, ucuz, kararlı, dayanıklı, geniş bir potansiyel çalışma aralığına sahip özellikle elektrot tasarımı yapılması gerekmektedir. Bu doğrultuda sunulan çalışmanın dördüncü kapsamında; en yüksek verim gücüne sahip olan  $\text{NPA-InSnO}_2$  elektrodu ile MO boyar maddesinin elektrokimyasal oksidasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Uygulanacak potansiyel değerinin tespit edilmesi amacıyla 20 mg/L MO+ 0,1 M NaCl ve 0,1 M NaCl içerisinde dönüşümlü voltamogramlar elde edilmiştir. Elektrokimyasal oksidasyon işlemi sonucunda elektrotların 0,5 V dışında diğer potansiyellerde tahrip olduğu ve yüzeylerinde tortular biriktiği gözlemlenmiştir. Bu yüzden uygulanması gereken potansiyel değeri 0,5 V olarak belirlenmiştir.

Elde edilen deneysel çalışmalardan MO boyar maddesinin oksidasyonunda fotokimyasal yöntemin elektrokimyasal yöntemle göre daha avantajlı ve maliyet açısından daha uygun, kararlı, elektrotların tekrar kullanılabilme imkanına sahip, uzun ömürlü, ikincil kirlilik oluşumuna neden olmayan bir arıtım yöntemi olduğu gözlemlenmiştir.





## TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen ve benimle değerli bilgi ve deneyimlerini paylaşarak bana daima yol gösteren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Birgül YAZICI'ya sonsuz teşekkürler. Doktora Tez İzleme Komitesi üyesi Sayın Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ'a ve Prof. Dr. Hamide KAVAK'a çalışmamın tüm aşamalarında yönlendirici ve olumlu katkılarından dolayı teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan Kilis 7 Aralık Üniversitesi Makine Mühendisliği bölümündeki değerli hocam Dr. Evrim Baran'a katkılarından dolayı teşekkür ederim. Doktora çalışmam sırasında destekleriyle yanımda olan saygı değer hocam Dr. Başak DOĞRU MERT'e, Dr. Gökmen SIĞIRCIK'a, arkadaşlarım Dr. R. Nefise MUTLU'ya, Dr. İrem ÇETİN'e, Şifa KIR'a, Seyran GÜNDÜZ'e teşekkür ederim. Çalışmalarım boyunca maddi manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan Sevgili babam Fevzi ATEŞ'e, Sevgili annem Latife ATEŞ'e sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışma, TÜBİTAK-BİDEB 2211-C Yurt İçi Lisansüstü Doktora Teşvik Bursu kapsamında ve Çukurova Üniversitesi FDK-2015-5385 nolu BAP projesiyle desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK-BİDEB'e ve Çukurova Üniversitesi BAP birimine teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

## SAYFA

ÖZ .....	I
ABSTRACT.....	II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET .....	III
TEŞEKKÜR.....	VII
İÇİNDEKİLER .....	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	XII
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	XIV
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XVIII
1. GİRİŞ .....	1
1.1. İleri Oksidasyon Yöntemleri.....	3
1.1.1. Fotokimyasal Oksidasyon .....	3
1.1.2. Elektrokimyasal Oksidasyon.....	4
1.2. Yarı iletkenler .....	5
1.2.1. Kalay Dioksit (SnO <sub>2</sub> ) .....	10
1.2.1.1. SnO <sub>2</sub> 'in Kristal Yapısı.....	11
1.2.2. İndiyum Kalay Oksit (InSnO <sub>2</sub> ).....	12
1.2.2.1. InSnO <sub>2</sub> Fiziksel Yapısı ve Özellikleri .....	12
1.3. Nanoporöz Alümina (NPA) .....	15
1.3.1. Nanoporöz Alüminanın Genel Yapısı.....	15
1.3.2. Anodizasyon Yöntemi.....	18
1.3.2.1. İki adımlı (2S) Anodizasyon yöntemi .....	20
1.3.3. Anodizasyona etki eden faktörler .....	21
1.3.3.1. Anodizasyon Süresi.....	21
1.3.3.2. Elektrolit Tipi.....	22
1.3.3.3. Elektrolit Derişimi.....	22
1.3.3.4. Anodizasyon Potansiyeli.....	23
1.3.3.5. Elektrolit Sıcaklığı .....	23

1.4. NPA Membranları.....	23
1.4.1. NPA Membranlarının Elde Edilmesi .....	23
1.4.2. NPA Membranının Modifikasyonu .....	24
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	27
3. MATERYAL VE METOD.....	35
3.1. Materyal.....	35
3.2. Metot.....	37
3.2.1. Alüminyum Elektrotların Hazırlanması:.....	37
3.2.2. Nanoporöz Alumina (NPA) Yapılarının Oluşturulması: .....	37
3.2.3. NPA üzerine SnO <sub>2</sub> kaplanması .....	38
3.2.4. NPA üzerine InSnO <sub>2</sub> kaplanması .....	38
3.2.5. Spektroskopik Karakterizasyon .....	39
3.2.6. Yüzey Morfolojisinin Belirlenmesi .....	39
3.2.7. EDX (Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi).....	39
3.2.8. X-ışını Kırınım Spektroskopisi (XRD).....	39
3.2.9. TGA/DTA Analizi (Termogravimetrik Analiz ve Diferansiyel Termal Analiz Sistemi).....	39
3.2.10. Mikrosertlik Analizi.....	40
3.2.11. Fotokimyasal ve Elektrokimyasal Oksidasyon .....	40
3.2.11.1. Fotokimyasal Yöntemle Oksidasyon .....	40
3.2.11.2. Elektrokimyasal yöntemle oksidasyon.....	40
3.2.12. MO'nun UV-Vis Spektrofotometre ile analizi.....	40
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	41
4.1. Anodizasyon Yöntemiyle Nanoporöz Alümina (NPA) Sentezi ve Karakterizasyonu .....	41
4.1.1. Tek Adımlı (1S) Anodizasyon Yöntemiyle NPA Sentezi ve Karakterizasyonu.....	41
4.1.2. İki Adımlı Anodizasyon (2S) Yöntemiyle NPA Sentezi ve Karakterizasyonu.....	43

4.1.2.1. Akım-Süre Eğrileri.....	47
4.1.3. NPA elektrotlarının Temas Açısı Ölçüm Sonuçları.....	49
4.1.4. NPA elektrotlarının Mikro sertlik Ölçümleri.....	50
4.1.5. NPA elektrotlarının TGA/DTA Ölçüm Sonuçları .....	51
4.1.6. NPA elektrotlarının BET Ölçüm Sonuçları .....	52
4.2. Sol-Jel Yöntemiyle NPA-SnO <sub>2</sub> Sentezi ve Karakterizasyonu.....	53
4.2.1. NPA-SnO <sub>2</sub> elektrodunun FE-SEM, EDX ve Temas Açısı Karakterizasyonu .....	53
4.2.2. NPA-SnO <sub>2</sub> elektrodunun XRD Karakterizasyonu.....	55
4.2.3. NPA-SnO <sub>2</sub> elektrodunun FT-IR Karakterizasyonu .....	55
4.3. NPA-SnO <sub>2</sub> fotokatalizörü ile Metil Oranj'ın (MO) Fotokimyasal Oksidasyonu .....	56
4.3.1. MO'ın Başlangıç Derişimi Etkisi.....	56
4.3.2. Başlangıç pH Etkisi.....	58
4.3.3. Tekrar kullanılabilirlik testleri .....	61
4.3.4. Sıcaklık Etkisi .....	63
4.3.5. Kinetik analiz, termodinamik parametreler ve mekanizma .....	64
4.4. Sol-Jel Spin Kaplama Yöntemiyle NPA-InSnO <sub>2</sub> Sentezi ve Karakterizasyonu .....	70
4.4.1. NPA-InSnO <sub>2</sub> elektrodunun FE-SEM ve EDX Analizi .....	70
4.4.2. NPA-InSnO <sub>2</sub> elektrodunun FT-IR Karakterizasyonu.....	72
4.4.3. NPA-InSnO <sub>2</sub> elektrodunun Temas açısı ve Yüzey enerjisi .....	73
4.5. NPA-InSnO <sub>2</sub> fotokatalizörü ile Metil Oranj'ın (MO) Fotokimyasal Oksidasyonu .....	75
4.5.1. MO'ın Başlangıç Derişimi Etkisi.....	75
4.5.2. Başlangıç pH Etkisi.....	77
4.5.3. Tekrar kullanılabilirlik testleri .....	79
4.5.4. Sıcaklık Etkisi .....	81
4.5.5. Kinetik analiz, termodinamik parametreler ve mekanizma .....	82

4.6. Metil Oranj'ın (MO) Elektrokimyasal Oksidasyonu .....	86
4.6.1. Dönüşümlü voltamogramları .....	86
4.6.2. Uygun potansiyelin belirlenmesi .....	87
4.6.3. Elektrokimyasal oksidasyon sonrası FE-SEM ve EDX analizi .....	88
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	93
KAYNAKLAR .....	99
ÖZGEÇMİŞ .....	115



## ÇİZELGELER DİZİNİ

## SAYFA

Çizelge 4.1. MO'nın fotokimyasal oksidasyonu için hesaplanan termodinamik parametreler.....	68
Çizelge 4.2. NPA ve NPA-InSnO <sub>2</sub> elektrotlarının Temas Açısı (°) ve Yüzey Enerjileri (y <sub>s</sub> ) .....	74
Çizelge 4.3. MO'nın fotokimyasal oksidasyonu için hesaplanan termodinamik parametreler.....	85





Şekil 1.1.	(a) yalıtkan, (b) yarıiletken, (c) iletken (metal) için enerji band diyagramları.....	7
Şekil 1.2.	Bir yarıiletken fotokatalizörün fotoaktivasyon mekanizması.....	9
Şekil 1.3.	Kalay Dioksit'in kafes yapısı .....	11
Şekil 1.4.	SnO <sub>2</sub> ve In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kristal yapıları .....	13
Şekil 1.5.	Katkılı ve katkısız indiyum oksidin bant yapısı .....	13
Şekil 1.6.	Anodize edilmiş nanoporöz alümina idealleştirilmiş yapısı (A) ve enine kesit görünümü (B).....	16
Şekil 1.7.	Gözenekli ve bariyer oksit film yapılarının şematik gösterimi (a) Gözenekli oksit filmi (b) Bariyer oksit filmi .....	17
Şekil 1.8.	Bariyer ve gözenekli oksit filmlerin iç ve dış oksit tabakaları. ....	18
Şekil 1.9.	Anodizasyonun deneysel düzeneği.....	19
Şekil 1.10.	İki adımlı Anodizasyonun şematik gösterimi.....	21
Şekil 1.11.	Por çapının elektrolit ve potansiyel ile değişimi .....	22
Şekil 1.12.	Elektrokimyasal biriktirme tekniği ile nanotel sentezinin şematik gösterimi (a) NPA şablon, (b), (c), (d) kontrollü elektrokimyasal biriktirme, (e) Al metalinin üzerinde metal nanoteller, (f) elektrokimyasal biriktirmeye devam edilerek metalin NPA yüzeyinde birikmesi .....	25
Şekil 3.1.	Tek ve iki adımda sentezlenen NPA oluşum şeması.....	38
Şekil 4.1.	Elektrokimyasal parlatılmış alüminyum (a), 1S anodizasyon tekniği ile oluşturulan NPA (b), 1S anodizasyon tekniği ile oluşturulan oksit tabakasının çıkarılması sonucundaki NPA (c) elektrotlarının FE-SEM görüntüleri ve temas açıları .....	41
Şekil 4.2.	2S anodizasyon tekniği ile A elektrolit içerisinde 1(a), 2 (b) ve 4 (c) saat sonunda oluşturulan NPA elektrotlarının FE-SEM görüntüleri .....	44



Şekil 4.3. 2S anodizasyon tekniği ile B elektrolit içerisinde 2(a), 4 (b) ve 8(c) saat sonunda oluşturulan NPA elektrotlarının FE-SEM görüntüleri. ....	46
Şekil 4.4. A (0,3 M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) ve B (0,3 M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +1:1 Etilen Glikol:H <sub>2</sub> O (v/v)) elektrolitlerinde 4 saat anodizasyon süresi boyunca iki adımlı anodizasyon tekniği ile oluşturulan NPA elektrodunun akım-süre eğrileri .....	48
Şekil 4.5. A (a) ve B (b) elektrolitlerinde sentezlenen NPA'nın zaman ile değişen temas açıları ve görüntüleri .....	49
Şekil 4.6. A elektroliti içerisinde 1h (a), 2h (b), 4h (c) ve B elektroliti içerisinde 2h (d), 4 h (e), 8 h (f) 'de anodizasyon süresi sonucunda oluşturulan NPA elektrotları için Mikrosertlik sonuçları .....	51
Şekil 4.7. A ve B elektrolitlerinde 4 saat anodizasyon sonucu üretilen NPA için TGA (a) ve DTA (b) eğrileri (ısıtma oranı 10 ° C / dak).....	52
Şekil 4.8. NPA-SnO <sub>2</sub> elektrodunun FE-SEM görüntüleri .....	53
Şekil 4.9. NPA-SnO <sub>2</sub> elektrodunun EDX Spektrumu ve Temas Açısı.....	54
Şekil 4.10. NPA-SnO <sub>2</sub> elektrodunun XRD Spektrumları .....	55
Şekil 4.11. NPA (a) ve NPA-SnO <sub>2</sub> (b) elektrotlarının FT-IR spektrumları.....	56
Şekil 4.12. Farklı derişimlerde (10-60 mg/L) MO'nın fotokimyasal oksidasyonu sonucu zamanla değişen % giderim değerleri .....	57
Şekil 4.13. 20 mg/L MO'nın 7 saat boyunca fotokimyasal oksidasyonu sonucu UV-vis absorpsiyon spektrumları.....	58
Şekil 4.14. Farklı pH (3-10) çözeltilerde MO'nın fotokimyasal oksidasyonu sonucu zamanla değişen % giderim değerleri .....	59
Şekil 4.15. NPA-SnO <sub>2</sub> elektrodunun pH <sub>zpc</sub> grafiği.....	60
Şekil 4.16. pH 7'de 20 mg/L MO'nın 7 saat fotokimyasal oksidasyonu sonucu elde edilen UV-vis absorpsiyon spektrumları. ....	61
Şekil 4.17. MO'nın fotokimyasal oksidasyonu üzerinde NPA-SnO <sub>2</sub> fotokatalizörünün stabilitesi. ....	62

Şekil 4.18. MO'nin beş kez fotokimyasal oksidasyonundan sonra NPA-SnO <sub>2</sub> fotokatalizörünün FE-SEM görüntüleri.....	62
Şekil 4.19. Farklı sıcaklık değerlerinde (10-55 °C) MO'ın fotokimyasal oksidasyonu sonucu zamanla değişen % giderim değerleri .....	63
Şekil 4.20. Farklı sıcaklık değerlerinde (10-55 °C) MO'ın 7 saat fotokimyasal oksidasyonu sonucu elde edilen UV-vis absorpsiyon spektrumları .....	64
Şekil 4.21. Farklı sıcaklık değerlerinde (10-55 °C) 20 mg/L MO'ın fotokimyasal oksidasyonunda psödo-birinci dereceden tepkimesinin kinetiği .....	65
Şekil 4.22. MO'ın fotokimyasal oksidasyonunda Arrhenius eğrisi.....	66
Şekil 4.23. NPA-SnO <sub>2</sub> fotokatalizörü ile MO'ın fotokimyasal oksidasyon mekanizması.....	70
Şekil 4.24. NPA-InSnO <sub>2</sub> elektrodunun FE-SEM görüntüleri.....	71
Şekil 4.25. NPA-InSnO <sub>2</sub> elektrodunun EDX spektrumları.....	72
Şekil 4.26. NPA (a) ve NPA-InSnO <sub>2</sub> (b) elektrotlarının FT-IR spektrumları. ....	73
Şekil 4.27. Farklı derişimlerde (10-60 mg/L) MO'ın fotokimyasal oksidasyonu sonucu zamanla değişen % giderim değerleri .....	75
Şekil 4.28. 20 mg/L MO'ın 7 saat boyunca fotokimyasal oksidasyonu sonucu UV-vis absorpsiyon spektrumları.....	76
Şekil 4.29. Farklı pH (3-10) çözeltilerde MO'ın fotokimyasal oksidasyonu sonucu zamanla değişen % giderim değerleri .....	77
Şekil 4.30. NPA-InSnO <sub>2</sub> elektrodunun pH <sub>zpc</sub> grafiği.....	78
Şekil 4.31. pH 5'de 20 mg/L MO'ın 7 saat fotokimyasal oksidasyonu sonucu elde edilen UV-vis absorpsiyon spektrumları .....	79
Şekil 4.32. MO'ın fotokimyasal oksidasyonu üzerinde NPA-InSnO <sub>2</sub> fotokatalizörünün stabilitesi .....	80
Şekil 4.33. MO'nin fotokimyasal oksidasyonunun beş kez tekrarından sonra NPA-InSnO <sub>2</sub> fotokatalizörünün FE-SEM görüntüleri .....	80

Şekil 4.34. Farklı sıcaklık değerlerinde (10-55 °C) MO'ın fotokimyasal oksidasyonu sonucu zamanla değişen % giderim değerleri .....	81
Şekil 4.35. Farklı sıcaklık değerlerinde (10-55 °C) MO'ın 7 saat fotokimyasal oksidasyonu sonucu elde edilen UV-vis absorpsiyon spektrumları .....	82
Şekil 4.36. Farklı sıcaklık değerlerinde (10-55 °C) 20 mg/L MO'ın fotokimyasal oksidasyonunda psödo-birinci dereceden tepkimesinin kinetiği .....	83
Şekil 4.37. MO'ın fotokimyasal oksidasyonunda Arrhenius eğrisi.....	84
Şekil 4.38. NPA-InSnO <sub>2</sub> fotokatalizörünün 20 mg/L MO+ 0,1 M NaCl (a) ve 0,1 M NaCl (b) içerisindeki dönüşümlü voltamogramları .....	87
Şekil 4.39. Farklı potansiyellerde (-0,5-1 V) 20 mg/L MO'ın elektrokimyasal oksidasyonu sonucunda zamanla değişen % giderim değerleri.....	88
Şekil 4.40. 0,5 V potansiyel değerinde 20 mg/L MO+ 0,1 M NaCl çözeltisinde elektrokimyasal oksidasyon sonucunda NPA-InSnO <sub>2</sub> fotokatalizörünün FE-SEM görüntüleri.....	89
Şekil 4.41. 0,5 V potansiyel değerinde 20 mg/L MO+ 0,1 M NaCl çözeltisinde MO'ın elektrokimyasal oksidasyonu sonucunda NPA-InSnO <sub>2</sub> fotokatalizörü üzerindeki tortunun EDX, FE-SEM görüntüleri. ....	90

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Al	: Alüminyum
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Alümina
NPA	: Nanoporöz alümina
In	: İndiyum
Sn	: Kalay
SnO <sub>2</sub>	: Kalay Dioksit
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: İndiyum Oksit
InSnO <sub>2</sub>	: İndiyum Kalay Oksit
MO	: Metil Oranj
VB	: Valans bandı
CB	: İletkenlik bandı
OH•	: Hidroksil Radikali
h <sup>+</sup>	: pozitif boşluk
e <sup>-</sup>	: elektron
1S	: Bir adımlı
2S	: İki adımlı
İB	: İletkenlik bandı
DB	: Değerlik bandı
UV-Vis	: Ultraviyole-görünür
DC	: Doğru akım
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	: Okzalik Asit
HClO <sub>4</sub>	: Perklorik asit
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	: Fosforik asit
EG	: Etilen Glikol
UV-Vis	: Ultraviyole Visible Görünür Bölge Spektroskopisi
FT-IR	: Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi

XRD	: X-ışınları kırınım difraktometresi
FE-SEM	: Alan Etkili-Taramalı Elektron Mikroskopu
EDX	: Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
TGA	: Termogravimetrik analiz
DTA	: Diferansiyel termal analiz
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
Abs	: Absorbans
I	: akım değeri
C	: Derişim
k	: hız sabiti
Ea	: Aktivasyon Enerjisi
$\Delta H$	: Entalpi Değişimi
$\Delta G$	: Serbest Enerji Değişimi
$\Delta S$	: Entropi Değişimi
R	: Evrensel gaz sabiti
T	: Sıcaklık
ppm	: Milyonda bir kısım
$\gamma_s$	: Yüzey Enerjisi
V	: Volt
mA	: Miliamper
mN	: MiliNewton
nm	: Nanometre
$\mu\text{m}$	: Mikrometre
°	: Derece
$\text{pH}_{\text{zpc}}$	Sıfır yük potansiyeli
$E_g$	: Optik bant aralığı
N	:Newton
HV	:Vickers Sertliği

## 1. GİRİŞ

Artan dünya nüfusu ile birlikte endüstriyel taleplerin gerçekleştirilmesi, sürdürülebilir gelişmenin sağlanması için çevrenin korunması ve gelecek nesillere aktarılması önemli bir konudur. Kentleşme ve teknolojiye hızlı gelişmelere bağlı olarak endüstriyel, tarımsal ve diğer atık sular en yakın alıcı ortamlara verilmektedir. Genel olarak bu ortamlar en yakında bulunan deniz, göl, ırmaklar gibi ortamlar olup, burada yaşayan organizmalar ve diğer canlı türleri için çok önemli sonuçlar görülmektedir. Bu açıdan atık su kontrolü ve çevreye etkileri oldukça önemlidir. Atık sularda bulunan toksin organik kirleticiler, suda çözülmüş olarak bulunan oksijenin azalmasına sebep olmakta, bu azalma sudaki ve karadaki yaşam döngüsünü önemli ölçüde etkilemektedir. Bundan başka, tekstil boyamasında yaygın olarak kullanılmakta olan azo boyar maddeleri ve türevleri, biyolojik olarak parçalanamamaları ve canlılar üzerinde potansiyel toksik teşkil etmeleri nedeni ile atık su arıtımında çözülmesi gereken problemlerden birisidir. Özellikle bu tür tekstil boyar maddelerini içeren endüstriyel atık suların çevreye verilmeden önce belirli yöntemler kullanılarak arıtılması gerekmektedir. Atık su arıtımı, çeşitli kullanımlar sonucu oluşan atık suların deşarj edildikleri alıcı ortamın fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirmek için uygulanan fiziksel kimyasal ve biyolojik metotların birini ya da birkaçını kapsamaktadır. Atık su içindeki kirleticilerin uzaklaştırılması amacı ile atık su karakterine göre birincil, ikincil ve ileri arıtma yöntemleri kullanılır. Birincil arıtma, atık sudaki yüzen ve çökebilir katı maddelerin uzaklaştırılması işlemlerini kapsayan fiziksel arıtma ünitelerini içerir. İkincil arıtma organik, maddelerin gideriminde kullanılan biyolojik ve veya kimyasal arıtma ünitelerini içerir. İleri arıtma bu işlemlere ilaveten ikincil arıtmada giderilmeyen kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılan teknikleri kapsamaktadır. İleri arıtma yöntemleri arasında, daha az işletim problemlerine sahip ve diğer ileri arıtma yöntemlerine nazaran daha yüksek arıtma verimini sağlayan ileri oksidasyon prosesleri, son

yıllarda endüstriyel atık suların arıtımında kullanılan yöntemler arasında ön plana çıkmıştır.

Son zamanlarda ileri oksidasyon metotlarından biri olan Fotokimyasal oksidasyon tekniğinde; toksik ve biyolojik parçalanmaya dayanıklı organik maddelerin zararsız formlara dönüşümü sağlanması ile endüstriyel işlemlerde kirlilik problemlerinin giderilmesi için yeni ufuklar açmaktadır. Bir yarıiletkenin fotokatalizör olarak kullanıldığı bu yöntemde; aromatik hidrokarbonlar, klorlu aromatik bileşikler, yüzey aktif maddeler, fenoller gibi kirletici maddeler UV ışığı varlığında bozunurlar. Literatürde yarı iletken metal oksitler arasında  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $SnO_2$  ve  $InO_2$ ,  $WO_3$ ,  $Fe_2O_3$  en çok gelecek vadeden fotokatalizörlerden biri olarak kabul edilmiştir (Behnajady ve ark, 2006). Bir diğer ileri oksidasyon tekniklerinden biri olarak kullanılan elektrokimyasal oksidasyon tekniğidir. Elektrokimyasal oksidasyon yönteminde ana prensip çözünmeyen, elektrokatalitik olarak üstün özelliklere sahip, kararlı ve maliyet açısından uygun elektrotların tasarlanarak istenilen oksidasyonun sağlanmasıdır. Tüm bunlara istinaden bilim dünyası fotokimyasal ve elektrokimyasal oksidasyon yöntemlerin avantajları yanında, kullanılacak malzemenin düşük maliyetli, çevreye dost ve kolayca hazırlanabilme gibi özelliklere uygun malzeme araştırılmasına yönelmektedir.

Bu çalışmada organik kirletici olarak seçilen ve azo boyar madde grubunda dahil olan metil oranj'ın (MO) fotokimyasal ve elektrokimyasal oksidasyonu için en uygun elektrot tasarımı hedeflenmiştir. Bu amaçla daha ucuz, doğada bol miktarda bulunan, daha hafif, dayanımı yüksek olan alüminyum metali alt tabanlı olarak kullanılmıştır. Uygun koşullarda iki adımlı anodizasyon tekniği ile oluşturulan nanoporöz alümina (NPA)  $SnO_2$  ve  $InSnO_2$  yarıiletkenleri ile kaplanarak fotokatalizörler oluşturulmuştur. Elde edilen fotokatalizörlerin yapısal ve morfolojik özellikleri FE-SEM, EDX, XRD, FT-IR ve temas açısı ölçüm teknikleri ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan NPA- $SnO_2$  ve NPA- $InSnO_2$  fotokatalizörleri ile MO'ın fotokimyasal ve elektrokimyasal oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Başlangıç derişimi, başlangıç pH, sıcaklık ve tekrarlanabilirlik

gibi parametrelerin MO'nun oksidasyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Sıcaklık deneylerinde tepkime kinetiği incelenerek termodinamik hesaplamalar yapılmıştır.

### 1.1. İleri Oksidasyon Yöntemleri

İleri oksidasyon işlemleri suda mevcut kirleticileri gidermek amacıyla kullanılan çeşitli yükseltgeme yöntemlerinin genel adıdır. Bu oksidasyon yöntemlerinden en çok kullanılanı fotokimyasal oksidasyon, elektrokimyasal oksidasyon, ıslak hava oksidasyonu, süper kritik su oksidasyonu, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidasyon, Fenton oksidasyon yöntemleridir ( Rajkumar ve ark, 2006; Fernandes ve ark, 2004). Bu tekniklerde hedef kirleticinin doğrudan oksidasyonu ya da oluşturulan geçici radikallerle (süper oksit, hidroksil radikalleri) organik bileşiğin yükseltgenme sonucu parçalanması beklenir. Hidroksil radikalleri (OH•), suda bulunan birçok organik ve inorganik kimyasal madde ile seçici olmaksızın hızlı bir şekilde tepkimeye girdiklerinden dolayı parçalanmaya dayanıklı olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksidant özelliği taşımaktadırlar. Uygulanan yönteme ve kirletici molekülün türüne göre oksidasyonun mekanizması değişmektedir.

İleri oksidasyon tekniklerinin etkinliği; boyanın başlangıç derişimi, çözelti pH'sı, sıcaklık, tepkime süresi, fotokatalizörlerin yüzey alanı ve çeşitliliği bazı fizikokimyasal parametrelere bağlıdır. Yöntemin başlıca avantajları, kirleticilerin yüksek hızlarda oksidasyonu ve su kalite değişkenlerine karşı esnek oluşudur.

#### 1.1.1. Fotokimyasal Oksidasyon

Fotokimyasal oksidasyon, çevresel ve enerji sorunlarının çözümü için umut verici yöntemlerden biridir. Fotokimyasal oksidasyon tekniği çevre ile uyumlu olup, kirletici maddeler zararsız bileşenlere dönüştürülerek daha basit bileşikler halinde tamamen mineralize edebilmektedir (Huo ve ark, 2013). Yarıiletkenin fotokatalizör olarak kullanıldığı bu yöntemde bir ışık enerji varlığında sudaki organik ve inorganik mikro kirleticilerin oksidasyonuna dayanmaktadır (Filippova



ve ark, 2018; Srikanth ve ark, 2017). Diğer oksidasyon tekniklerinde olduğu gibi bu yöntemde amaç hidroksil radikali ve türevleri oluşturarak organik maddeyi parçalamaktır. Hidroksil radikali, eğer bileşik halkalı bir yapıya sahipse halkanın açılmasını sağlayarak organik maddenin parçalanmasına sebep olmaktadır. Bu yöntemde en önemli parametrelerden biri kullanılan yarıiletkenin yüzey alanı ve katalitik aktivitesidir.

Fotokimyasal oksidasyon tekniği; daha güvenli fotokatalizörler kullanılarak çevresel ve sağlıksız tehlikeli ağır metal katalizörlerinin kullanılmasını önlenmesi, sulu, katı ve gaz halinde çok çeşitli substratlara uygulanabilir olması, düşük derişimdeki çözeltilere uygulanabilir olması, yenilenebilir güneş enerjisinin kullanılarak ekonomiye katkısı, diğer fiziksel ve kimyasal teknolojilerle (membran ayırmaları) birleştirilebilmesi gibi pek çok avantajlara sahiptir (Molinari ve ark, 2017). Ayrıca bu yöntem, adsorpsiyon gibi diğer geleneksel arıtma tekniklerinden farklı olarak, hedef bileşiği ortadan kaldırarak kirletici maddeyi bir fazdan diğerine aktarmaz. Literatürde birçok metal oksidin fotokimyasal oksidasyon tekniğinde yarı iletken olarak kullanıldığı rapor edilmiştir. Bunlar arasında en çok bilinenleri  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$  gibi çok sayıda yarıiletken; alifatik aromatikler, boyalar, pestisitler ve herbisitler gibi çok sayıdaki organik kirleticinin bozunmasında fotokatalizör olarak kullanılmıştır (Lei ve ark, 2017; Wu ve ark, 2014; Bhattacharjee ve ark, 2015).

### 1.1.2. Elektrokimyasal Oksidasyon

Atık su arıtımı için elektrokimyasal oksidasyon tekniğinin uygulanması 19 yüzyıla siyanürün elektrokimyasal olarak parçalanmasının araştırıldığı zamana dayanmaktadır. Ancak bu teknolojinin tam olarak araştırılması 1970'lerin sonundan itibaren hız kazanmıştır. Son yirmi yıldır ise araştırmacıların odaklandığı konular farklı elektrotlarda çeşitli kirleticilerin oksitlenme verimi, elektrokatalitik aktivitenin geliştirilmesi, elektrot malzemelerinin elektrokimyasal kararlılığı ve kirletici parçalanma kinetikleri olarak sıralanabilmektedir. Deneysel çalışmalar ise

daha çok anodik malzemelerin davranışları üzerinde odaklanmış, katodik malzemelerin etkisi ayrıntılı olarak incelenmemiştir (Chen, 2004). Elektrokimyasal oksidasyon işleminde aktif rolü oynayan elektrot anottur. Bundan dolayı bu işlemde etkili olan parametrelerin başında anotun katalitik aktivitesi gelir. Atık suya yüksek miktarda kimyasal ilavesi veya katotlara O<sub>2</sub> beslemesi gerektirmeyen anodik oksidasyon daha az yardımcı ekipman gerektirmekte ve ikincil kirlilik oluşumuna da neden olmamaktadır. Ayrıca anotta atık suda bulunan klorür iyonları kloro dönüşebilir veya organik bileşiklerin doğrudan oksidasyonu gibi ikincil reaksiyonlar da oluşabilir (İlhan ve ark, 2007) .Elektrokimyasal oksidasyon yönteminde ana prensip çözünmeyen, elektrokatalitik olarak üstün özelliklere sahip, kararlı ve maliyet açısından uygun elektrotların tasarlanarak istenilen oksidasyonun sağlanmasıdır.

Literatürde elektrokimyasal oksidasyon tekniğinde genellikle üzerinde çalışılan bazı anot malzemeleri; camsi karbon, Ti/RuO<sub>2</sub>, Ti/Pt-Ir, MnO<sub>2</sub>, Pt-siyah karbon, gözenekli karbon keçesi, paslanmaz çelik, ağ şeklinde camsi karbon olarak listelenebilmektedir. Ancak bu malzemelerin hiçbiri yeterli aktiviteye ve kararlılığa sahip değildir. Daha yaygın olarak kullanılan anotlar ise Pt, PbO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> olarak sıralanabilmektedir (Cabeza ve ark, 2007; Andrade ve ark, 2007). Saf TiO<sub>2</sub> oda sıcaklığında zayıf iletkenlik göstermektedir. TiO<sub>2</sub> elektrotlar düşük akım yoğunluklarında kararlıdır, ancak yüksek akım yoğunluklarında ömürleri önemli ölçüde azalmaktadır (Zhang ve ark, 2007). Titanyum substratlarının üzerine elektrokimyasal olarak kaplanan PbO<sub>2</sub> tabakalarıyla hazırlanan elektrotlar ise kirlenici oksidasyonunda etkinliğe sahip olmasına rağmen, bu elektrotlar ile en önemli sorun elektrokimyasal korozyon sonucu Pb<sup>2+</sup> iyonlarının oluşumudur.

## 1.2. Yarı iletkenler

Yarı iletkenlerin molekül orbitalleri bant yapısındadır. Elektronlarla dolu olan düşük enerjili bölgelere değerlik bandı, tümüyle boş ya da elektronlarla kısmen dolu olan yüksek enerjili bölgelere ise iletkenlik bandı denir. Bu iki band

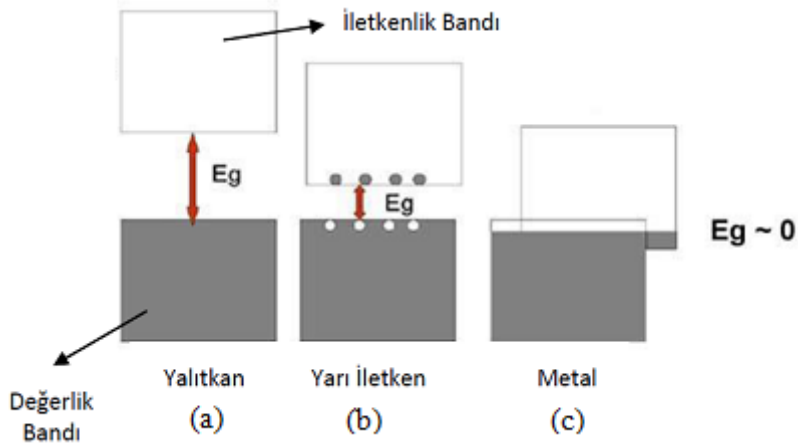
arasında enerji aralığı adı verilen bir bölge bulunmaktadır. Yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliği değerlik bandındaki boşluklar ve iletim bandındaki elektronlarla sağlanmaktadır. Boşluk ve elektronların iletme katkıları saf yarıiletkenlerde aynı oranda olurken; katkılı yarıiletkenlerde çoğunluk yük taşıyıcıları elektronlar veya boşluklar olabilmektedir. Ayrıca yarıiletkenlerde metallerin aksine sıcaklık arttıkça iletkenlik artmaktadır. Bu özellikler yarıiletkenleri özellikle elektronik uygulamalarda önemli bir malzeme haline getirmiştir.

Normal durumda yalıtkan olan maddeler ısı, ışık, manyetik etki veya elektriksel gerilim gibi dış etkiler uygulandığında bir miktar değerlik elektronlarını serbest hale geçirerek iletken duruma gelirler. Uygulanan bu dış etki veya etkiler ortadan kaldırıldığında ise yalıtkan duruma geri dönerler. Yarıiletken maddelerin saf ve kusursuz kristalleri, mutlak sıfır sıcaklığında, yalıtkanır. En iyi bilinen yarıiletkenler periyodik cetvelin IV. grubunda bulunan Si ve Ge'dur ve bu yarıiletkenler tek cins atomdan oluştuğu için elementel yarıiletkenler olarak adlandırılır. SnO<sub>2</sub>, ZnO, ZnSe, ZnS, CdO ve CdSe gibi yarıiletkenlere ise bileşik yarıiletkenler olarak adlandırılır. Yarıiletkenin elektron verici (donör) atomlarla katkılanması n-tipi yarı iletkeni, elektron alıcı (akseptör) atomlarla katkılanması ise p tipi yarıiletkeni oluşturur.

Yarıiletken oksit filmleri; birçok işlevsel aygıtların ve sistemlerin gelişmesinde temel oluştururlar. Oksit tabakalarının, değişken katyon değerliği ve ayarlanabilir oksijen eksikliği olmak üzere kendilerine has iki yapısal özelliği vardır. Bu özellikler sayesinde yeni elektriksel, kimyasal, optiksel ve manyetik özelliklere sahip malzemeler oluşturulabilmektedir.

Elektrik iletimi elektron hareketi ile olmaktadır. Metallerin, elektrik iletimleri çok iyi olduğu için iletken sınıfına girerler. Metallere metal özelliklerini veren, metal kristalini oluşturan atomları birbirine bağlayan metalik bağdır. Metallerin değerlik elektronlarının az olması ya da boş yörüngelerinin çok olması, birbiriyle etkileşime giren atom sayısının çok olmasına imkan verir. Böylece her

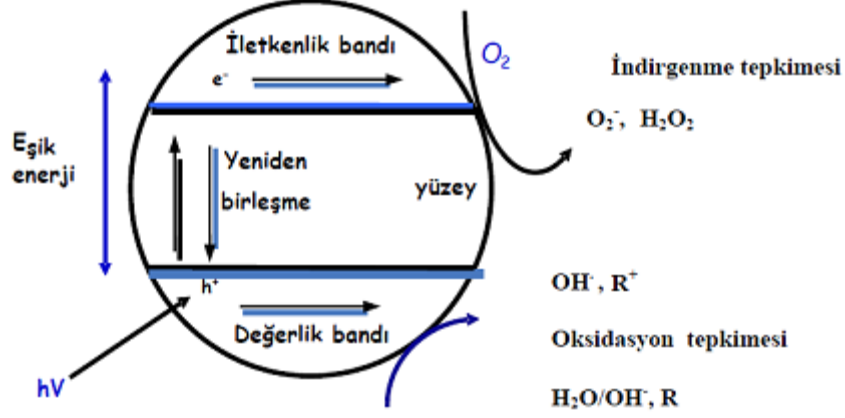
bir atomun değerlik elektronu komşu atomların çevresinde boş yörüngeler bulur ve oralarda dolaşarak bu atomları birbirine bağlar. Bu bağa metalik bağ denmektedir. Metalik bağa göre metal atomları birbiriyle etkileştiğinde aynı sayıda düşük enerjili bağlayıcı moleküler yörüngeler (değerlik bandı) ve yüksek enerjili anti bağlayıcı moleküler yörüngeler (iletkenlik bandı) oluşur. Elektronlar her ne kadar düşük enerjili yörüngeye girmeyi tercih etseler de yan yana gelebilen atomlar çok sayıda olacağı için söz konusu bantlar birbirine girer ve kesiksiz, sürekli bir bant ortaya çıkar (Şekil 1.1 (c)). Değerlik bandı ile iletkenlik bandının üst üste binmesiyle oluşan katı maddeler iletkenler olarak adlandırılırlar ve tüm metaller bu gruba girerler. İletkenlerde değerlik bandı ile iletkenlik bandı iç içe geçmiş durumda olduğundan dolayı bir bant aralığı bulunmamaktadır. Yalıtkanlarda, değerlik bandı ile iletkenlik bandı birbirinden bir bant aralığı ile ayrılmış durumdadır ve geniş bant aralığı ile karakterize edilirler (Şekil 1.1 (a)). Yarıiletkenler iletkenlik bakımından iletkenler ile yalıtkanlar arasında yer alırlar. Değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasındaki bant aralığı ne metallerde görüldüğü kadar dar ne de yalıtkanlarda olduğu kadar geniştir (Şekil 1.1 (b)). Ancak, bu enerji aralığı elektronların ısı enerjisi olarak geçebilecekleri kadardır.



Şekil 1.1. (a) yalıtkan, (b) yarıiletken, (c) iletken (metal) için enerji bant diyagramları.

Yarı iletkenler sulu ortamda ışınlama altında etkili fotokatalizördürler. Yarı iletken fotokatalizör olarak oldukça fazla sayıda metal oksitler ve sülfidler kullanılmaktadır. Bir yarı iletken elektronlarla dolu olan değerlik bandı ve boş enerji seviyelerini içeren iletkenlik bandından oluşmaktadır. Elektriksel iletkenlik, atomun değerlik bandında bulunan elektronun iletkenlik bandına geçmesi sonucu oluşur. İletken maddelerde bu iki bant birbirine bitişik durumda iken, yalıtkanlarda iki bant arasında oldukça büyük bir enerji farkı mevcut olup, “bant boşluk” enerjisi (Eg) olarak tanımlanır. Bant boşluğu enerjisi fotokatalizörün etkinliğinde önemli bir rol oynamaktadır. Yarı iletkenin bant aralığı enerjisinden daha yüksek enerjili fotonlarla ışınlanması durumunda, yarı iletken kimyasal reaksiyonları başlatma kabiliyeti olan elektron (e<sup>-</sup>) ve boşluk (h<sup>+</sup>) çiftleri meydana gelmektedir (Eşitlik 1.1). Valans bandı boşlukları oksitleyici, iletkenlik bandı elektronları indirgeyici olarak hareket etmektedirler. Bu yük taşıyıcılar kimyasal tepkimeyi başlatmak için fotokatalizörün yüzeyine göç ederler. İndirgeme reaksiyonunda, fotojenlenmiş elektronlar süper oksit oksijen radikal anyonunu üretmek için hızla adsorbe edilmiş aktif O<sub>2</sub>'ye aktarılır (Eşitlik 1.2). Ayrıca, aktive edilen <sup>-</sup>O<sub>2</sub> bir dizi tepkime yoluyla H<sup>+</sup> ile OH• (aktif hidroksil) radikallerini üretir (Eşitlik 1.3). Fotokimyasal oksidasyon tepkimesinde pozitif yüklü boşluklar OH• radikallerine oluşturmak için H<sub>2</sub>O ile tepkimeye girebilir (Eşitlik 1.4) (Luan ve ark, 2014).





Şekil 1.2. Bir yarıiletken fotokatalizörün fotokimyasal mekanizması

Fotokimyasal tepkime organik kirliliğin fotokatalizör yüzeyinde parçalanarak uzaklaştırıldığı için, fotokimyasal aktivite doğrudan adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzey alanına ve buna bağlı olarak tanecik boyutuna önemli derecede bağlı olmaktadır. Tanecik boyutu küçük olan yarı iletkenlerde, iletkenlik bant enerji seviyesi normalden daha yüksek bir değere ulaşırken, değerlik bant seviyesi değişmeden kalır. Bu yüzden tanecik boyutu büyüdükçe bant boşluk enerjisi de orantılı olarak yükselen yarı iletken, üzerine düşen ışığın çok az kısmını absorplar. Bu durum sonucunda yarı iletkenin fotokimyasal aktivitesini düşer (Almquist ve ark, 2002). Ancak iletkenlik bant enerji seviyesinin yükselmesi, yarı iletkenin yüzeyinde meydana gelecek olan moleküler oksijenin indirgenme tepkimesi için gerekli olan redoks potansiyelinin yükselmesine sebep olur. Böylelikle fotokimyasal tepkimenin verimini artıracak temel tepkimelerden birinin gerçekleştirilmesi sağlanmış olur (Cao, 1999).

Nano boyuta sahip metal oksit partiküllerinin kullanıldığı fotokatalizörlerde, tanecik boyutu azalacağından yüzeyde gerçekleşen adsorpsiyon artar. Bu durum ara yüzeydeki yük taşıyıcıların transfer hızını artıracığından fotokatalizörün katalitik etkinliğini artırır.

### 1.2.1. Kalay Dioksit (SnO<sub>2</sub>)

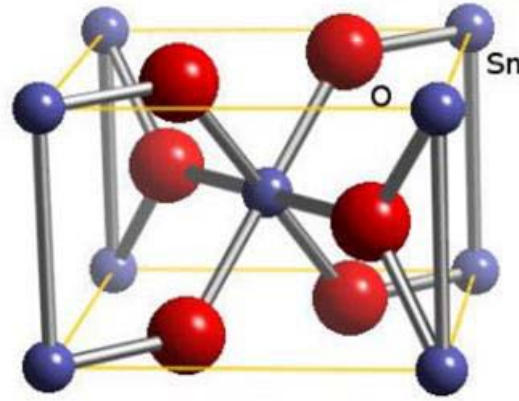
SnO<sub>2</sub> yüksek geçirgenliğe, mekanik ve kimyasal kararlılığa sahip önemli bir n tipi yarı iletken olup, etkin fotokatalitik aktivitesi, kimyasal ve biyolojik inertliği nedeniyle fotokimyasal ve elektrokimyasal uygulamalarda endüstriyel kullanım için en uygun malzemelerden biri haline gelmiştir (Liu ve ark, 2014). Pil uygulamalarında anot malzemesi olarak, katı-hal gaz sensörlerinde yanıcı olmayan gazların belirlenmesinde, şeffaf elektrot ve tampon tabakası olarak güneş pilleri üretiminde, çevreye zararlı emisyonların kontrolünde katalizör olarak vb gibi pek çok kullanım alanlarına sahiptir. (Köse, 2017; Aziz ve ark, 2013). Özellikle birçok araştırmada fotokatalitik uygulamalar için olan mükemmel kimyasal stabilitesi, alkali ve asit ortamına karşı direnci, olumsuz yan etki olmaksızın kullanımı, SnO<sub>2</sub>'yi fotokatalizör olarak ideal bir malzeme haline getirmiştir. Son zamanlarda, gözenekli yapıda sentezlenen SnO<sub>2</sub> yarıiletkenlerinin, yüksek gözeneklilik ve spesifik yüzey alanlarından dolayı fotokatalitik aktivitelerin artmasına neden olduğu belirtilmiştir (Ji ve ark, 2017). Ayrıca uygun şekilde eşleştirilmiş bant enerjisi ile oluşturulan SnO<sub>2</sub> kompozitlerinin fotokimyasal sistemlerde oldukça etkili verim gücüne sahip olduğu rapor edilmiştir (Lei ve ark, 2017). Fotokimyasal etkinliği arttırmak için SnO<sub>2</sub> ile birlikte hazırlanan kompozitlere SnS<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>, ZnO/SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>/PbS, MoS<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> ve SnO<sub>2</sub>/CdS kompozitleri örnek olarak verilebilir.

Birçok malzemelerin nanoyapıda sentezlenmesi, malzemenin fiziksel ve katalitik, özellikleri gibi birçok özelliğini etkileyerek pek çok uygulama alanlarında avantaj sunmaktadır. Tanecik boyutu nano boyutlara ulaştıkça yüzey alanı artar. Böylece birbiriyle etkileşimi artan daha aktif malzemeler elde edilir. Bu sebeple özellikle fotokimyasal ve elektrokimyasal alanlarda daha çok nano boyutta sentez tercih edilmekte ve amaçlanmaktadır. Nanoboyutlu SnO<sub>2</sub> sentezi için farklı üretim metotları mevcuttur. Bu metotlar arasında kimyasal buhar depozisyonu, sprey pirolizi, elektron ışın buharlaştırma, püskürtme, sol-jel spin coating kaplama metotları sayılabilir (Aziz ve ark, 2013). Bu tekniklerden biri olan sol-jel yöntemi

uygun maliyetli olması, kolay hazırlanabilmesi, tekrarlanabilirliği düşük sıcaklıklarda uygulanabilmesi ve sentezlenecek maddenin stokiyometrisinin kontrol edebilmesi gibi avantajlar sunar. Ayrıca, sol-jel yönteminin geleneksel yöntemlerle hazırlananlara kıyasla daha yüksek spesifik yüzey alanı, üstün homojenlik ve saflık, metalik parçacıklar için daha iyi mikroyapı kontrolü, dar gözenek boyutu ve düzgün parçacık dağılımı sağladığı belirlenmiştir.

### 1.2.1.1. SnO<sub>2</sub>'in Kristal Yapısı

Kalay dioksit'in geniş bant aralıklı rutil ya da kasiterit ismiyle bilinen atomların tetragonal bir kristal yapıda dizilime sahiptir. Kalay ve oksijen atomlarını içeren bu kristal yapı, n tipi bant aralığına sahip bir yarıiletkenidir. Oda sıcaklığında stokiyometrik SnO<sub>2</sub> filmleri yalıtkan olarak davranabilirler. Ancak stokiyometrik yapıda olmayan kalay dioksit, mükemmel kafes yapısında olmayışı ve oksijen boşluklarından dolayı iletkenlik özelliği gösterirler. Diğer bir deyişle, oksijen boşlukları SnO<sub>2</sub>'ye iletken özelliği kazandırmaktadır. Kalay dioksit'in oksijen eksikliğinde, oksijen boşlukları donörler olarak hareket ederek serbest yük taşıyıcıları oluştururlar.



Şekil 1.3. Kalay dioksit'in kafes yapısı



Kalay dioksit elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki yüksek optik geçirgenliği ve düşük elektriksel özdirenç özelliğine sahip olmasından dolayı optoelektronik uygulamalar için de önemli bir bileşen oluşturur.

### 1.2.2. İndiyum Kalay Oksit ( $\text{InSnO}_2$ )

Saydam iletken oksit olarak bilinen indiyum kalay oksit ( $\text{InSnO}_2$ ); indiyum oksit ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) yapısına kalay (Sn) atomu katılanması ile elde edilen yüksek derecede yapısı bozulmuş n-tipi geniş bant boşluklu yarı iletkenidir

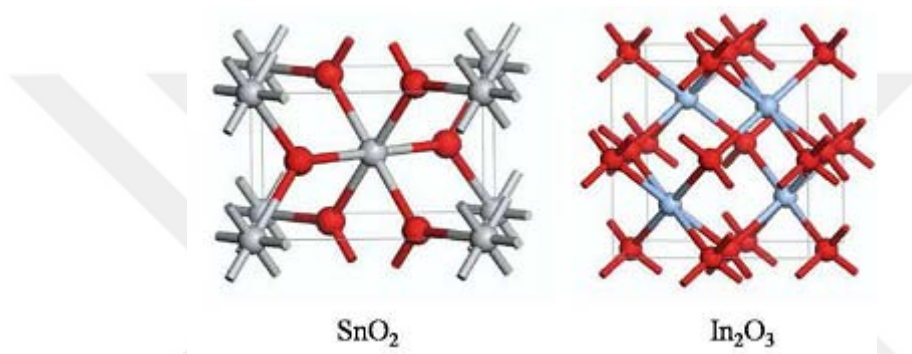
$\text{InSnO}_2$  filmler görünür bölge yüksek ışık geçirgenliği, yüksek kızılötesi yansıtıcılık, alt tabanlığa mükemmel yapışma, sertlik ve kimyasal kararlılık gibi önemli özelliklere sahip olmaları bakımından teknoloji alanında oldukça dikkat çekici durumdadırlar (Hong ve ark, 2006).  $\text{InSnO}_2$  filmler, araba camlarında, elektronik cihazların ekranlarında, anti-statik kaplamalarda ısı yansıtıcı aynalarda, yüksek sıcaklık gaz sensörlerinde ve uçaklarda saydam ısıtıcı olarak kullanılmaktadır. Lazerlerde, foto diyotlarda, foto transistörler’de kullanım alanları mevcuttur. Bunun dışında güneş hücrelerinde saydam kontak olarak ve çeşitli uygulamalarda saydam elektrot olarak da kullanılmaktadır.

İndiyum kalay oksit filmler sprey piroliz, elektron ışını buharlaşması, kimyasal buhar biriktirme, magnetron püskürtme, ve son zamanlarda sol-jel tekniği kullanılarak çeşitli yöntemler ile üretildiği belirtilmiştir (Alam ve ark, 2002).

#### 1.2.2.1. $\text{InSnO}_2$ Fiziksel Yapısı ve Özellikleri

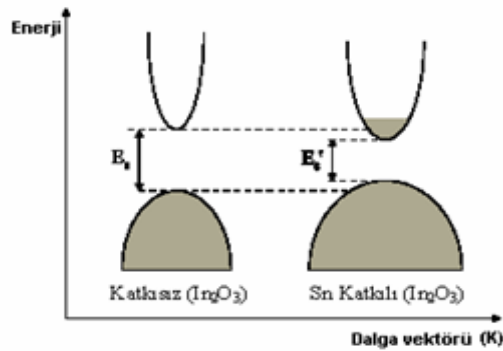
İndiyum kalay oksit  $\text{In}_2\text{O}_3$ ’e Sn katılanmasıyla oluşmaktadır. İndiyum oksitteki  $\text{In}^{+3}$  atomlarıyla Sn yer değiştirir. Böylece Sn oksijenle bir ara-bağ oluşturarak SnO veya  $\text{SnO}_2$  olarak ortaya çıkar. Bu yüzden sırasıyla ya +2 ya da +4 değerlik almaktadır. Bu değerlik durumu İndiyum kalay oksit filmlerin iletkenliği üzerinde doğrudan bir etkiye sahiptir. Değerlik durumu, bir tuzak olarak işlev gören ve iletkenliği azaltan bir boşluk (hole) oluşturduğundan, taşıyıcı konsantrasyonunda net bir azalma ile sonuçlanır. Diğer taraftan,  $\text{SnO}_2$  bileşiğinde

$\text{Sn}^{+4}$  değerliğine sahip olması iletim bandına elektron verir ve n-tipi verici olarak işlev yapar. Bir n-tipi yarıiletkende iletkenlik, saf kristalin elektron yapısına uymayan katkı bandına çıkan fazla elektronların bir vericiden diğerine atlamasıyla sağlanmaktadır. Bununla birlikte, İndiyum kalay oksit bileşiğinde mevcut kalay ve oksijen boşlukları, yüksek iletkenliğe katkıda bulunurlar. Dolayısıyla bu filmler  $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-x}$  olarak gösterilebilir.



Şekil 1.4. SnO<sub>2</sub> ve In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristal yapıları.

İndiyum kalay oksit'in benzersiz özellikleri, onun yapısı ve bileşiminden gelir. Kalay dioksit (SnO<sub>2</sub>) rutil yapıya sahip iken indiyum oksit (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), kübik biksibit yapıya sahiptir. İndiyum oksit ve kalay oksidin kristal yapıları Şekil 1.4'de gösterilmektedir.



Şekil 1.5. Katkılı ve katkısız indiyum oksidin bant yapısı

Şekil 1.5'te katkısız ve katkılı indiyum oksidin bant yapısı incelendiğinde; iletim bandı parabolik olarak yukarı yönde kıvrılmıştır. Valans bandı ise aşağı yönde kıvrılmıştır. Fermi seviyesi katkısız indiyum okside ait yasak bant aralığının orta çizgisinde bulunur. Sn katkılanması şekil 1.5'den de görüldüğü gibi iletim bandının hemen altında verici durumların oluşmasına neden olur.

Kaplamalarda elde edilen film tabakaların iletkenliğinin sağlanması için yüksek yük taşıyıcı yoğunluğuna sahip olması gerekmektedir. Bu taşıyıcılar serbest elektronlar ve oksijen boşluklarıdır. Bu taşıyıcıların oranındaki artış absorpsiyonuna neden olmaktadır.

$\text{InSnO}_2$  yapısında önemli alt bant boşluğu seviyeleri görünür bölgedeki ışığı emerek fotojenik elektronları ve boşlukları yakalayabilir. Elektronların ve boşlukların hapsedilmesi, bunların rekombinasyonunu inhibe eder, bu durum da gelişmiş fotokatalitik aktiviteye neden olur. Diğer taraftan, bir yarı iletken fotokatalizör, ışık varlığında bir boya çözeltisi ile temas ettiğinde, ara yüzde termodinamik denge meydana gelir. Bu bağlamda yarıiletkenin şekli, boyutu ve yüzey yapısı, fotokatalitik performansı etkileyen en önemli üç özelliştir (Banerjee ve ark, 2016). Yüksek yüzey-hacim oranına sahip olan malzemelerin, boya çözeltisini daha yüksek bir oranda adsorbe edebildiği ki bu da nicelik olarak birim zaman başına çok sayıda boya molekülünü bozabileceği göstermektedir. Yüksek yüzey/hacim oranına sahip malzemeler normalde daha yüksek Gibbs serbest enerjisine sahiptir, bu da fotokimyasal tepkime için itici güç olarak hareket eder ve enerji katalitik süreçleri hızlandırmak için sistem tarafından serbest bırakılır. Yüzey-hacim oranı arttıkça, Gibbs'nin serbest enerjisi ve fotokimyasal oksidasyon oranı daha yüksek olacaktır. Nanopartiküllerden oluşan nano çubuklar, nanoflakesler ve nanoküreler gibi 3 boyutlu bir geometriye sahip malzemeler diğer nanoyapılara kıyasla maksimum yüzey-hacim oranı sağlayabilir. Bu nedenle, 3 boyutlu bir geometriye sahip nano yapıları malzemeler temel olarak mevcut literatürlerden de anlaşılacağı gibi, diğer nanoyapılara göre daha iyi fotokatalitik etki gösterebilir (Banerjee ve ark, 2016).

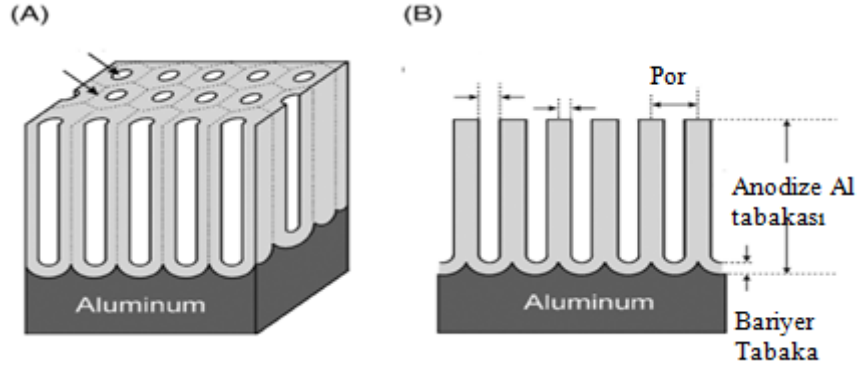
### 1.3. Nanoporöz Alümina (NPA)

Nanoporöz alüminyum oksit, nano gözenek yapılarının düzenli bir şekilde düzenlenmesi, nano-gözenek çapının kontrol edilmesi, yüksek yüzey alanı, düşük maliyet, mükemmel termal stabilite, toksik olmayan ve biyo-uyumluluk açısından oldukça ilgi çekici malzeme haline gelmiştir (Lee ve ark, 2014; Ko ve ark, 2006). Bu nedenle, NPA yapıları, filtrasyon işlemi, biyosensör, korozyona dirençli oksijen sensörü, fotokataliz, DNA sensörü, elektrokimyasal biyosensör, ayırma ve floresans tespiti gibi uygulama alanlarında yaygın olarak kullanılmıştır (Gong ve ark, 2001; Macias ve ark, 2013; Tsuchiya ve ark, 2004). Ayrıca, nanopor'un geometrik düzenlemesi, çeşitli nanoyapıların sentezi için bir şablon olarak alüminanın kullanılmasını mümkün kılmaktadır (Santamaria ve ark, 2009; Bocchetta ve ark, 2008). Literatürde (Santamaria ve ark, 2015), düşük sıcaklıklı  $H_2/O_2$  yakıt hücrelerinde kullanılan kontrollü kalınlıktaki düz ve homojen kitosan/fosfotirostik asit içerisinde üretilen membranın hazırlanması için, nano-gözenekli alümina zarları destek malzemesi olarak kullanılmıştır. NPA membranların potansiyel uygulamaları, bir zar malzemesinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden güçlü bir şekilde etkilenir. Mikro yakıt hücresi ile kolayca entegre olabilen NPA, düşük maliyet açısından oldukça tercih edilir. Nanoporöz alümina, yarı iletken nanopartiküller, nano çubuklar, nanotüpler, nanoteller ve nanopillerlerin sentezi için geniş bir şablon olarak kullanılmaktadır (Sulka, 2008). Literatürde (Lakshmi ve ark, 1997; Hulteen ve ark, 1997; Piao ve ark, 2005), AgI, CuS,  $Ag_2S$ , CuSe,  $Ag_2Se$  ve  $TiO_2$ , ZnO,  $WO_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $MnO_2$ ,  $Co_3O_4$  ve  $SiO_2$  gibi çeşitli yarı iletken veya yalıtkan oksit nanoyapıları gibi inorganik nanoteller, elektrokimyasal veya elektroliz ile başarılı bir şekilde hazırlanmıştır.

#### 1.3.1. Nanoporöz Alüminanın Genel Yapısı

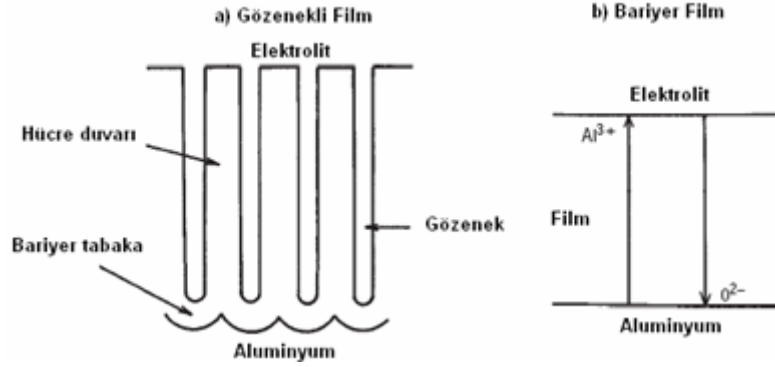
Alüminyumun anodizasyonu ile büyütülen ideal düzenlenmiş anodik gözenekli alümina, her hücre merkezinde gözenekler içeren, sıkı altıgen yapıda

düzenlenmiş hücreler dizisi şeklinde şematik olarak gösterilebilir (Şekil 1.6) (Sulka, 2008).



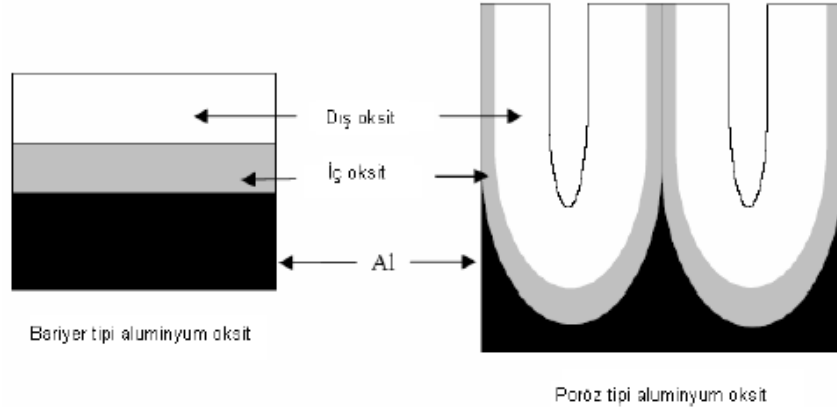
Şekil 1.6. Anodize Edilmiş Nanoporöz Alümina İdealleştirilmiş Yapısı (A) Ve Enine Kesit Görünümü (B).

Nano yapılar genellikle gözenek çapı, duvar kalınlığı, bariyer tabakası kalınlığı ve duvar mesafesi gibi parametreler ile karakterize edilir. Anodizasyon parametreleri koşullarını değiştirerek kolayca kontrol edilebilen muntazam gözenek çapı, birkaç nanometre ile yüzlerce nanometre arasında değişebilir. İnce paralel kanalların derinliği 100 mm'yi bile aşabilir, bu da anodik gözenekli alüminayı en yüksek nanoyapılardan biri olan yüksek bir görünüme ve yüksek gözenek yoğunluğuna sahip kılan bir özelliktir. Oksit tabakasının büyümesi, gözenek dibindeki metal/oksit ara yüzeyinde gerçekleşir ve yüzey üzerindeki önceden var olan, doğal olarak meydana gelen bir filmin, bariyer tipi filme ve daha sonra gözenekli bir oksit tabakasına dönüştürülmesini içerir.



Şekil 1.7. Gözenekli ve bariyer oksit film yapılarının sematik gösterimi (a) Gözenekli oksit filmi , (b) Bariyer oksit filmi

Anodizasyon yöntemiyle alüminyum yüzeyinde bariyer ve gözenekli oksit tabakası olmak üzere iki farklı tabaka oluşur. Şekil 1.7'de oluşan iki oksit tabakası şematik olarak gösterilmiştir. Bariyer oksit tabakası borik asit, amonyum borat veya tartarat elektrolitleri gibi oksit filminin çözünmediği elektrolitlerde oluşur. Bariyer tabaka sıkı yapıda gözeneksiz ve belirli kalınlıktadır. Bu çeşit filmler dielektrik özellikleri sebebiyle kondansatör yapımında kullanılırlar. Poröz oksit tabakası ise sülfürik asit, fosforik asit, kromik asit ve okzalik asit gibi tabakayı çok az çözüdüren elektrolitlerde oluşur. Kullanılan elektrolitin oksit filmini sınırlı olarak çözmesi halinde, ince bir bariyer oksit tabakası oluşur ve sonrasında bu yapı üzerinde gözenekli bir oksit yapısı meydana gelir.

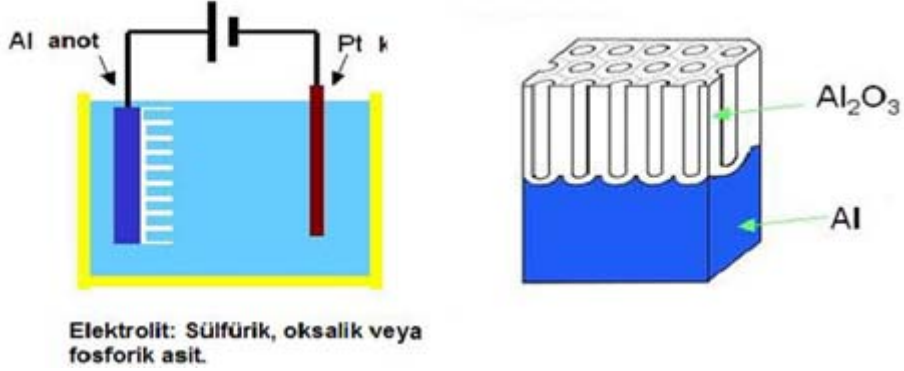


Şekil 1.8. Bariyer ve gözenekli oksit filmlerin iç ve dış oksit tabakaları

Şekil 1.8’de bariyer ve gözenek yapıda alüminyum oksit filmlerin, yüksek saflıktaki alüminaların iç oksit tabakaları ve anyonların birleşerek meydana getirdikleri alüminaların dış oksit tabakaları gösterilmiştir. İç ve dış oksit ifadeleri ara yüzlerdeki yapıları temsil etmektedir. İç oksit tabakası, oksit/metal ara yüzünü ifade ederken, dış oksit tabakası ise elektrolit/oksit ara yüzünü ifade etmektedir.

### 1.3.2. Anodizasyon Yöntemi

Alüminyum metalinin elektrolitik hücre içerisinde anot malzemeyi oluşturduğu ve işlem sırasında alüminyum yüzeyinde kontrollü oksit tabakasının olduğu işlem “anodizasyon” olarak adlandırılır.



Şekil 1.9. Anodizasyonun deneysel düzeneği

Alüminyum metalinin anodizasyonu oksalik asit, kromik asit ve fosforik asit gibi elektrolitler içerisinde gerçekleştirilir (Ono ve ark, 2005; Chahrour ve ark, 2015).

Anodizasyon'da anot olarak alüminyum levha, katot olarak ise platin, çelik gibi metaller kullanılır (Şekil 1.9).

Anodizasyon esnasında anotta ve katotta meydana gelen tepkimeler şu şekildedir:

Anot:



Katot:



Birinci basamakta çözeltideki oksijen iyonlarının ( $\text{O}^{2-}$  veya  $\text{OH}^-$ ) metal/oksit arayüzeyine taşınması sonucunda alüminyumun yüzeyinde ani bir oksit

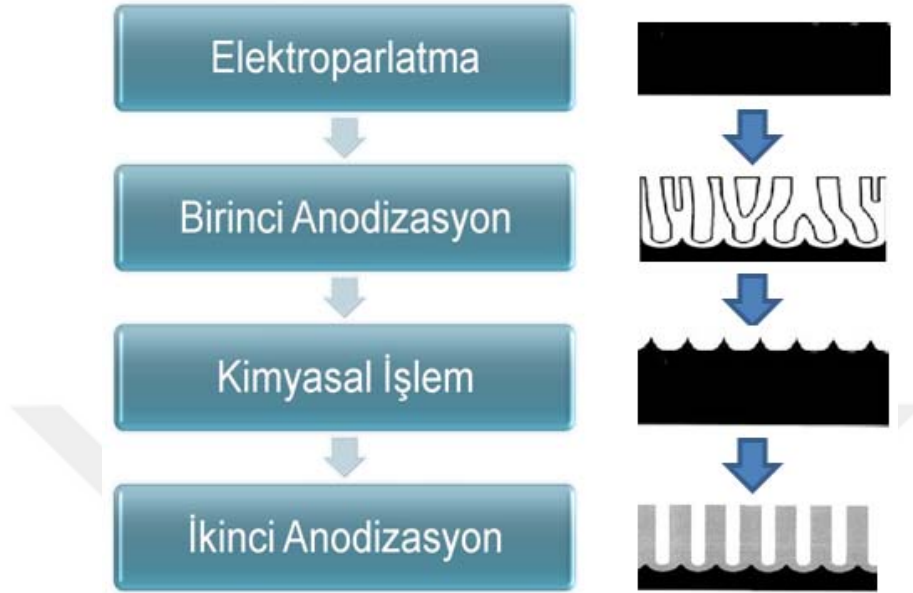


çekirdeklenmesi meydana gelir. Oksitleme işleminin sürmesi sonucunda alüminyum yüzeyinde alüminyum oksit bariyer tabakası oluşmaktadır.

### 1.3.2.1. İki adımlı (2S) Anodizasyon yöntemi

İlk defa 1995 yılında Masuda ve diğerleri tarafından iki adımlı anodizasyon yöntemi ile düzenli hegzagonal yapıda nanoporöz anodik alümina yapıları elde edilmiştir (Masuda ve ark, 1995; Li ve ark, 2000). İki adımlı (2S) anodizasyon tekniğiyle hazırlanan nanoporöz alümina'nın alternatif diğer metodlara göre, hızlı ve kontrol edilebilir olması, gözenek çapı, gözenekler arasındaki kanal boşluklarının ayarlanabilmesi, gözeneklerin hegzagonal yapıda kusursuz şekilde dizilmesi gibi pek çok üstün yanları vardır. Ayrıca, gözenek çapı, boyutu ve hücre duvarının uzunluğu son derece homojen dağılımlıdır ve ideal altıgen yapısına sahiptir.

İki adımlı anodizasyon yönteminin basamakları Şekil 1.10'de gösterilmiştir. Alüminyum metali elektrokimyasal parlatma işlemine tabi tutulduktan sonra ilk anodizasyon (1S) işlemi uygulanır. 1S anodizasyon işlemi sonucu düzensiz bir oksit tabakasının meydana gelir (Jani ve ark, 2013; Zaraska ve ark, 2016). Oluşan oksit tabakası ikinci anodizasyon işleminden önce uygun asit çözeltisi içerisinde kimyasal olarak uzaklaştırılır. Elde edilen nanokav içbükey yapı, ikinci anodizasyon basamağında sıkı paketlenmiş yüksek sıralı diziler elde etmek için çekirdeklenme bölgeleri olarak işlev görür (Chahrour ve ark, 2015). İkinci anodizasyon işlemi ile gözenekler bu bölgelerden büyüyerek çok daha düzenli Nanoporöz alümina tabakaları oluşturulur. Literatürde (Chen ve ark, 2008; Zaraska ve ark, 2016; Lee ve ark, 2014; Jani ve ark, 2013), Nanoporöz alüminanın oluşumunu etkileyen en önemli parametrelerin, anodizasyon voltajı veya akım yoğunluğu, anodizasyon süresi, elektrolitin türü / konsantrasyonu, pH ve sıcaklık olduğu belirtilmiştir.



Şekil 1.10. İki adımlı anodizasyonun şematik gösterimi

Nanoporöz alüminanın geometrik yapısı merkezinde gözenek bulunan, hücre adı verilen sıkı paketli silindirik alümina birimlerini içeren bal peteği yapısına sahiptir. NPA hücrelerinin boyutları anodizasyon şartlarına bağlıdır.

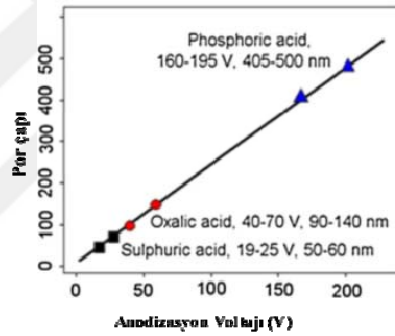
### 1.3.3. Anodizasyona etki eden faktörler

#### 1.3.3.1. Anodizasyon Süresi

Anodizasyon süresi ile nanoporöz alüminanın gözenek çapı arasında doğru orantı vardır (Ateş ve ark, 2018). İki adım anodizasyon tekniğinde anodizasyon süresine bağlı olarak farklı gözenek çapına sahip NPA şablonlar elde edilebilmektedir. Bununla birlikte, birinci anodizasyon süresinin artırılması ile bal peteği görünümünde, homojen NPA şablonlar elde edildiği rapor edilmiştir (Wu ve ark, 2011).

### 1.3.3.2. Elektrolit Tipi

İki adımlı anodizasyon üretilen Nanoporöz alümina şablonun özelliklerine göre sülfürik asit, oksalik asit veya fosforik asit elektrolit ortamlarında sırasıyla 25, 40 ve 195 V anodizasyon potansiyelinde gerçekleştirilmiştir (Patermarakis ve ark, 2006; Ersching ve ark, 2012). Tartarik asit veya sitrik asit gibi diğer elektrolitler de kullanımdadır, ancak bunlar oldukça nadirdir, çünkü bu elektrolitlerdeki anodizasyon daha büyük gözeneklere sahip NPA yapıları elde edilir. Oksalik asit içerisinde anodizasyon genellikle düşük sıcaklıklarda, düşük akım yoğunluğunda ve sonuç olarak yavaş gözenekli oksit büyüme hızına neden olur.



Şekil 1.11. Por çapının elektrolit ve potansiyel ile değişimi

Sülfürik asit çözeltisinde daha küçük gözenek çapına sahip ince NPA kanalları oluşmaktadır (Masuda, 2004). Fosforik asit ise daha büyük gözenek çapına sahip NPA yapıları elde edilebilmektedir.

### 1.3.3.3. Elektrolit Derişimi

Anodizasyonda kullanılan elektrolitin derişimi oluşan alüminyum oksitlerin gözenek çapı ve hücre duvar kalınlığında etkili parametredir. Literatürde elektrolit derişimi artışı ile birlikte gözenek çapının arttığı belirlenmiştir (Sulka, 2008).

#### 1.3.3.4. Anodizasyon Potansiyeli

Genel olarak Nanoporöz alümina'nın gözenek çapı ile anodizasyon potansiyeli ile artar. Anodizasyon potansiyeli ( $U_a$ ) ve iç por mesafesi ( $D_{int}$ ) arasındaki doğrusal bir ilişki de ortaya çıkarılmıştır (Zhang ve ark, 2007).

#### 1.3.3.5. Elektrolit Sıcaklığı

İki adımlı anodizasyon tekniğinde kullanılan farklı elektrolit sıcaklıklarında gerçekleştirilen anodizasyon işlemi ile farklı özelliklere sahip NPA yapıları sentezlenmektedir. Elektrolit sıcaklığı arttıkça daha kısa anodizasyon süresine ihtiyaç duyulmuştur (Ono ve ark, 2003). Elektrolitin sıcaklığı artmasıyla, hücre duvarlarının daha büyük kısmı elektrolit içerisinde çözünür ve NPA yüzeyinde gözenek çaplarının genişlemesine yol açar.

### 1.4. NPA Membranları

#### 1.4.1. NPA Membranlarının Elde Edilmesi

İki adımda anodizasyon işlemi sonucu üretilen NPA işleminden sonra Al metalinin taban kısmı çözülerek oksit tabakası metalden ayrılır. Daha sonra film tabanındaki bariyer tabaka asit çözeltisi ile giderilerek iki tarafı da gözenekli olacak biçimde bir membran elde edilir.

NPA'nın alüminyum yüzeyden ayrılması, daha önce bilim insanı için karmaşık bir sorun olmuştur. Yukarıda bahsedildiği gibi, anodizasyon işleminde alüminyum metalinin üstünde nanoporöz alümina üretilerek, metal ve oksit tabakası birbirine bir bariyer tabakası ile bağlanmıştır. Bu problemin üstesinden gelmek için en yaygın yaklaşım, alüminyum metalini  $HgCl_2$  veya  $CuCl_2$  gibi ağır metal tuzları içeren çözeltileri kullanarak uzaklaştırmaktır. Bundan sonra, maruz kalan bariyer tabakası  $H_3PO_4$  seyreltik sulu çözelti kullanılarak çözülmelidir, böylece tıkanan alümina kanallarının uç kısımları açılır.

Son zamanlarda NPA membran elde etmek için bir başka yöntem olan "short voltaj-pulse" tekniğinin ümit verici olduğu bildirilmiştir (Yuan ve ark,

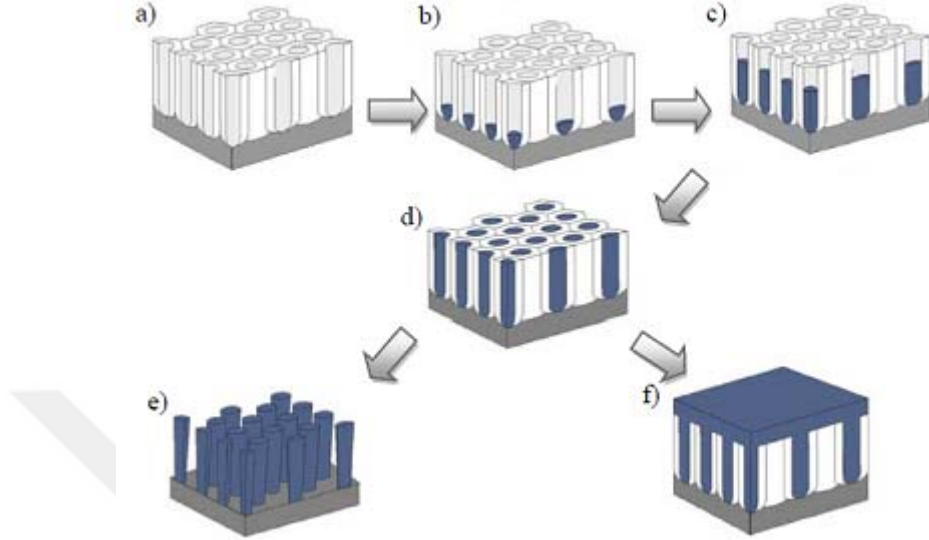
2004). Yuan ve diğeri, yüksek derişimde HClO<sub>4</sub> ve butendion çözeltilisinde düşük bir voltaj uygulayarak kullanarak NPA membranını alüminyum substrattan ayrıldığını bildirmişlerdir.

Üretim açısından bakıldığında alümina membranlarını oluşturmak diğeri metallere şablon oluşturma işlemleri karşılaştırıldığında çok daha kolay ve uygun maliyetlidir.

#### 1.4.2. NPA Membranının Modifikasyonu

Son zamanda özellikle, yarı iletken nano yapıların NPA membran üzerine biriktirilmesi için yapılan çalışmalar, NPA'yı vazgeçilmez bir şablon malzemesi haline getirmiştir. Bu şablonlar en yaygın olarak fotokatalizör, nanokompozit ve manyetik malzemelerin yapımında kullanılmaktadır (Lin ve ark, 2015; Wahab ve ark, 2013).

Literatürde (Lakshmi ve ark, 1997; Hulteen ve ark, 1997; Piao ve ark, 2005) NPA membranları içerisinde AgI, CuS, Ag<sub>2</sub>S, CuSe, Ag<sub>2</sub>Se ve TiO<sub>2</sub>, ZnO, WO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve SiO<sub>2</sub> gibi çeşitli yarı iletken veya yalıtkan nanoyapıda oksit gibi inorganik nanoteller, elektrokimyasal veya elektroliz ile başarılı bir şekilde hazırlanmıştır (Şekil 1.12). Bunun dışında NPA membranın gözenek içinde nanotel büyütme işlemlerinde metal ve organik bileşikler ile doldurulması için vakum tekniği (PVD-CVD), sol-jel yöntemleri kullanılmıştır.



Şekil 1.12. Elektrokimyasal biriktirme tekniği ile nanotel sentezinin şematik gösterimi a)NPA şablon, b), c), d) kontrollü elektrokimyasal biriktirme, e) Al metalinin üzerinde metal nanoteller, f) elektrokimyasal biriktirmeye devam edilerek metalin NPA yüzeyinde birikmesi.

Ayrıca, Pb, Zn, Sn, In ve Bi gibi çok çeşitli metaller, elektropozisyon yöntemi ile membranın gözenekli kanallarına yerleştirilebilir (Pérez-Page ve ark, 2006). Bazı araştırmalara göre, silis, titanya, vanadia ve kalay oksit gibi yarı iletken metal oksitlerin hazırlanması için süper doymuş çözeltiler kullanılarak doğrudan biriktirme geliştirilmiştir.



## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Yuan ve ark (2010), çalışmada, nano boyutta SnO<sub>2</sub>'i sırasıyla sabit sıcaklık hidrolizi, mikrodalga hidrolizi, kimyasal çökeltme yöntemleri kullanılarak hazırlanmıştır. Nano boyutta sentezlenen SnO<sub>2</sub>'nin fotokatalitik özellikleri detaylı olarak incelenmiştir. X ışını difraksiyonu (XRD), transmisyon elektron mikroskobu (TEM), UV absorbe spektrumu ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) ölçümü ile karakterize işlemleri gerçekleştirilmiştir. Organik kirletici olarak metil oranj (MO) boyar maddesi hedef seçilmiştir. Fotokatalizör miktarının, farklı metal iyonları ile katkılanması ve MO'nun pH etkisi çalışılmıştır. 800 s 'de sinterlenmiş sabit sıcaklık hidroliziyle hazırlanan 30-40 nm partikül büyüklüğüne sahip iyi kristalize edilmiş SnO<sub>2</sub>'nin diğer yöntemlere kıyasla MO'nun bozunmasında daha etkili olduğu belirlenmiştir. Bu yöntemle hazırlanan SnO<sub>2</sub> fotokatalizörü MO'nun fotokimyasal bozunmasında 120 dakikada % 97' ye ulaştığını göstermiştir. Ayrıca ortalama nanopartikül boyutunun yaklaşık 20-30 nm ve spesifik yüzey alanının 16.57m<sup>2</sup> / g olduğu tespit edilmiştir.

Tseng ve ark (2011), sunduğu çalışmada, indiyum oksit (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mikroküreleri, C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> çözücüsünde indiyum klorür'ün çözünerek gözeneksiz polimerik şablonları kullanılarak hazırlanmıştır. Şablonlar daha sonra hava atmosfere açık koşullarda 500 °C'de kalsine edilerek içi boş In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> partikülleri oluşturmuştur. İçi boş partiküllerin spesifik yüzey alanı (0.5-260 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) ve diferansiyel gözenek hacmi (7 x10<sup>-9</sup> - 3.8 x 10<sup>-4</sup> m<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> A<sup>-1</sup>) derişim ayarı yapılarak uyarlanmıştır. UV-vis spektrumlarından sentezlenmiş In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içi boş partiküllerin bant boşluğunun, oda sıcaklığında 3.8 eV olduğunu ve yarı iletken niteliğinin ortaya çıktığını göstermiştir. Yüksek yüzey alanına (260 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) sahip içi boş In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartikülleri UV ışığı altında metilen mavisinin (MB) boyasının fotokatalitik bozunması gerçekleştirilmiştir. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içi boş partikülleri ile MB boya çözeltilisinin fotokimyasal bozunması belirgin bir şekilde artmıştır.



Feng ve ark (2016), azo boyalarının etkili bir şekilde parçalanması için bir fotokimyasal sistem tarif edilmiştir. Bu sistemde cam substrat üzerinde kaplanmış Nanoporöz alümina (PAOG) tabakası üzerine fotokimyasal indirgeme yöntemi ile gümüş nanopartikül (AgNP'ler) doplanmıştır. 11-merkaptoundekanoik asidin (MUA) içerisinde AgNP'lerin kendiliğinden montajı gerçekleştirilmiştir ve daha sonra Hemin'in koordinasyon bağı üzerinden MUA'ya bağlanması gerçekleştirilerek PAOG / AgNPs – Hemin kompoziti hazırlanmıştır. Kompozit BET yüzey alanı ölçümleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM), yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM), enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDX), Fourier transform infrared (FTIR) spektrometresi ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. PAOG / AgNPs – Hemin kompozitin görünür ışık ve UV ışığı varlığında fotokatalitik performansını değerlendirmek için metil oranj (MO) ve asid kırmızı 18 çözeltileri kullanılmıştır. PAOG/Hemin ile kıyaslandığında, PAOG/AgNPs – Hemin kompozit, AgNP'lerden Hemin'e daha yüksek elektron transfer verimi nedeniyle fotokimyasal verimi arttırmıştır. Gelişmiş geniş spektrumlu fotokatalitik özelliklere sahip bu yeni kompozitin, boyaların UV ve görünür ışık altında fotokimyasal bozunmasında ümit verici bir fotokatalizör olduğu tespit edilmiştir.

Zaraska ve ark (2016), sunduğu çalışmada, alüminyumun birinci anodizasyonunda Al yüzeyinde oluşan nanokonkav yapının, ikinci anodizasyon sırasında büyüyen anodik alümina oksit tabakasının morfolojisi üzerinde önemli bir etkiye sahip olup olmadığı araştırılmıştır. Yüksek saflıkta (% 99.999) alüminyum metali, sırasıyla 25 V ve 45 V'de sülfürik asit ve oksalik asit elektrolitleri içerisinde anodizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Kromik ve fosforik asit karışımı içinde birinci anodizasyon sonunda oluşturulan oksit tabakasının kimyasal olarak aşındırılmasından sonra, numuneler aynı potansiyeller altında, fakat farklı elektrolitlerde (sülfürik, oksalik, fosforik asitler) ikinci anodizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Farklı elektrolitlerde sentezlenen anodik oksit tabakaların üstünde önemli ölçüde farklı gözenek çaplarının olduğu gözlenmiştir. Fosforik asit bir

elektrolit olarak kullanıldığında, uzun anodizasyon süresinde tırtıklı nano kanalların oluşumuna neden olmuştur. Bununla birlikte ideal sentezlenen gözenekli anodik alümina tabakasının 45 V'de 0.3 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>'te ikinci anodizasyon işleminden sonra yaklaşık 700 nm'lik bir kalınlıkta oksit tabakası ve ortalama 50 nm uzunluğunda nano kanallara sahip olduğu belirlenmiştir.

Pan ve ark (2009), çalışmada, birlikte çökeltme ile hazırlanan indiyum kalay oksit nano tanecikleri, benzil alkol içinde yeniden çözülerek titanyum tetraklorür çözeltisi içerisinde titanyum dioksit ile başarılı bir şekilde modifiye edilmiştir. Modifiye edilmiş ve edilmemiş indiyum kalay oksit nanopartiküllerin morfolojileri ve yeniden dağılma süreçleri sırasıyla incelenmiştir. Modifiye edilen indiyum kalay oksit nanopartiküllerinin fotokatalitik özellikleri ticari P25 fotokatalizörü ile karşılaştırılmıştır. Modifiye edilmemiş indiyum kalay oksit nanopartiküllerin ortalama çapının 10.7 nm, yüzeyi modifiye edilmiş nanopartiküllerin ise 14.5 nm olduğu tespit edilmiştir. Modifiye parçacıklar, pH 5,00'da sulu ortamda rodamin B'nin fotokimyasal bozunmasında ticari P25 fotokatalizöründen daha yüksek bir fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca ortamın pH değerinin, fotokimyasal tepkimede verimliliğini önemli ölçüde etkilediğini savunmuşlardır.

Prakash ve ark (2016), SnO<sub>2</sub> fotokatalizörünü, yeni kimyasal bir yöntemle sentezleyerek sırasıyla iki farklı sıcaklıkta 550 ve 600 ° C'de tavlamıştır. SnO<sub>2</sub>'nin kristal yapı, optik özellikler, yüzey morfolojisi X-ışını difraksiyonu (XRD), UV görünür spektroskopisi, Fourier dönüşümleri kızılötesi spektroskopisi, transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) gibi çeşitli analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. SEM ve TEM görüntüleri ile SnO<sub>2</sub> fotokatalizörünün kübik, küresel ve gözenekli yapı morfolojik özellikleri başarılı bir şekilde doğrulanmıştır. SnO<sub>2</sub>'nin fotokatalitik aktivitesi metilen mavisi boyası kullanılarak incelenmiştir. 600 ° C'de tavlanan SnO<sub>2</sub> fotokatalizörünün, mükemmel morfolojiye, yüksek kristalin doğasına ve yük ayırmasına atfedilebilecek yüksek fotokatalitik verim sergilediği tespit edilmiştir.

Fotokatalizörün verimi ayrıca, boya derişimi, katalizör miktarı ve çözelti pH'ı gibi parametreler izlenerek incelenmiştir. SnO<sub>2</sub> fotokatalizörün orta derecede aktif, beşinci kullanımına kadar stabil ve fotokatalitik tepkime öncesi ve sonrası fotokatalizör stabilitesi XRD ve SEM kullanılarak incelenmiştir.

Pathania ve ark (2016), sunduğu çalışmada, Guar gum / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (GG/AO) nanokompoziti, basit ve düşük maliyetli sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Bu nanokompozit, taramalı elektron mikroskobu (SEM), transmisyon elektron mikroskobu (TEM), X-ışını difraksiyonu (XRD), termal analiz (TGA / DTA), Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve ultraviyole görünür spektroskopisi (UV-vis) gibi çeşitli analiz metotlarıyla karakterize edilmiştir. FTIR analizi sonucunda GG/AO kompozit materyalinin oluştuğunu doğrulanmıştır. TEM görüntülerinden, parçacık boyutunun 20 ila 45 nm arasında değiştiği gözlenmiştir. GG/AO nanokompoziti, maleşit yeşili (MG) boyası üzerinde fotokimyasal bozunumu üzerindeki etkisi incelenmiştir. MG başlangıç derişimi  $1,5 \times 10^{-5}$  M olarak seçilmiştir. Fotokimyasal ve adsorpsiyon/fotokimyasal tepkimelerinin güneş ışınımı altında gerçekleştirilmesi sonucunda MG boyasının yaklaşık % 80 ve % 90 oranında bozulmasına yol açmıştır.

Song ve ark (2012), gözenekli anodik alüminayı (PAA) etilen glikol (EG) içeren elektrolit içerisinde sentezlemiştir. PAA filmlerinin nanoyapısal özellikleri üzerinde EG'nin etkisini incelemiştir. PAA filmleri geleneksel düşük alan anodizasyon tekniği ile oda sıcaklığında EG içeren fosforik ve oksalik asit çözeltilerinde üretilmiştir. Oksalik asit+EG çözeltisinde üretilen PAA filmleri için hücre çeperleri boyunca bir kırılma modu bulunmuştur. Bu bulgular, kullanılan çözücülerin PAA'nın oluşumunda ve kendi kendini sıralamasında önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Bir alan kaynaklı plastik akış modeline dayanarak, mevcut sonuçlar, PAA'nın oluşum mekanizmalarına yeni bir ışık tutmuştur. Ayrıca, Solventin değişimi PAA şablonlarının morfolojinin ve hücre boyutunun ayarlanabilmesini sağladığı rapor edilmiştir.

Habibi ve ark (2006), sunulan çalışmada, indiyum kalay oksit ince film elektrotlarını elektron ışını buharlaştırma tekniği ile 120 nm kalınlığa sahip bir cam substrat üzerine kaplanarak fotokatalitik aktivitesini incelemişlerdir. UV ışını ile aydınlatılan indiyum kalay oksit foto elektrot boyunca iki taraflı bir potansiyel uygulanır. Boyar madde olarak kullanılan “sarı direkt 42” in fotoelektrokatalizi gerçekleştirilmiştir. UV ışığı altında indiyum kalay oksit fotoelektrota bias potansiyel uygulanmıştır. En ortam koşullarının, foto elektrotun + 0.5 V potansiyel değerinde, boya derişiminin  $1.0 \times 10^{-5}$  M olduğu 0.5 M NaCl destek elektrolit içerisinde pH 5.25’te olduğu belirlenmiştir. Diğer elektrolitlerin, boya derişiminin, pH çözeltisinin, elektrot tavlama sıcaklığının ve uygulanan potansiyellerin etkileri de araştırılmış ve tartışılmıştır.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  ve NaCl'nin birçok yaygın inorganik tuzları, boya çözeltisine ilave edilen destekleyici elektrolitler olarak davranmak üzere seçilmiştir. Foto anodun yük transfer direncinin, elektrokimyasal empedans spektroskopisinin analizi ile hesaplanabileceği ve sarı direkt 42'nin foto elektrokatalitik bozunma oranının, farklı pH derecelerinde foto elektrotların yük transfer direncinin değeri ile ters orantılı olduğu gösterilmiştir.

Battiston ve ark (2014), çalışmada,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  spinel fotokatalizörü birlikte çökme yöntemi ile çökeltme maddesi olarak amonyak kullanılarak hazırlanmıştır. Ardından  $750^\circ\text{C}$  de termal işleme tabi tutularak sentezlenmiştir. Sentezlenen fotokatalizörün yapısal özellikleri X ışını kırınımı (XRD), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), diferansiyel termal analiz (DTA) ve  $\text{N}_2$  adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (BET) teknikleri ile araştırılmıştır. Direkt Siyah 38 boyasının güneş ışığı altında  $80$  ila  $200 \text{ mg L}^{-1}$  boya derişimlerinde  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  fotokatalizörünün fotokatalitik aktivitesi incelenmiştir. En yüksek bozunma verimliliği, direkt siyah 38 boyasının  $80 \text{ mg L}^{-1}$  olduğu başlangıç derişiminde elde edilmiştir. Sonuçlarda,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  parçacıklarının bir mezo-gözenekli yapıya sahip olduğu ve kirletici moleküllerin bozunması için ümit vaat eden fotokatalitik aktivite gösterdiği rapor edilmiştir.

Sangami ve ark (2012), bu çalışmada, yumurta kabuğu membranı kullanılarak yeni bir yöntemle hazırlanan SnO<sub>2</sub> nanoparçacıkları ile RhB boyasının fotokimyasal bozunması için etkili bir yöntem açıklanmaktadır. Kalay oksalat prekürsörünün hazırlanmasında kullanılan yumurta kabuğu membranı, içindeki nanopor yoluyla oksalat iyonlarının hareketini kontrol etmiştir ve bu durum gerekli saflaştırıcının çökmesine neden olur. Kalay (IV) oksit nanokristalin elde etmek için kalay oksalat 500 ° C'de termal olarak ayrışma işlemine tabi tutulmuştur. Hazırlanan SnO<sub>2</sub> nanopartikülleri transmisyon elektron mikroskobu (TEM), toz X-ışını difraksiyonu (XRD), Raman, FT-IR ve UV-görünür analiz yöntemleriyle karakterize edilmiş ve Rodamin-B (Rh-B) boyasının bozunması için bir fotokatalizör olarak kullanılmıştır. Hazırlanan nanopartiküllerin büyüklüğü TEM görüntülerinden 5–12 nm aralığında saptanmıştır. XRD verileri, kalay (IV) oksit nano taneciklerinin rutil kristalin fazının varlığını ortaya çıkarmıştır. Absorpsiyon spektrum ölçümleri SnO<sub>2</sub> fotokatalizörü varlığında, UV ışığı altında, 60 dakika boyunca Rh-B boyasının % 94.48'inin bozulduğunu göstermiştir.

Comminellis ve ark (1993), sunulan çalışmada, Pt ve SnO<sub>2</sub> anotları kullanılarak fenolün elektrokimyasal oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu anotlarla elde edilen oksidasyon ürününün karşılaştırması iki ana farklılığı göstermektedir. SnO<sub>2</sub> anodunda, sadece çok az miktarda aromatik ara madde bulunur; Bu ara maddeler Pt anodunda büyük miktarda oluşturulmuştur. (ii) Alifatik asitler SnO<sub>2</sub> anodunda hızla oksitlenir ve pratik olarak Pt anodunda elektrokimyasal olarak aktif değildirler. SnO<sub>2</sub> anodunun bu beklenmedik davranışı, anodik polarizasyon sırasında elektrot yüzeyinin kimyasal yapısının değişmesi ile açıklanmaktadır.

Lin ve ark (2017), çalışmada, nikel ile modifiye edilmiş indiyum kalay oksit elektrodu (NiNPs/ITO) üzerinde doğrudan etilen glikol ve gliserol oksidasyonunun elektrokimyasal davranışı araştırılmıştır. Araştırma, etilen glikol ve gliserol yakıt hücrelerindeki NiNP/ITO elektrodunun kullanımının uygunluğunu doğrulamak için yapılmıştır. Substrat yüzeyindeki nikel nanopartiküllerin (NiNP) boyut ve morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile belirlenmiştir.

NiNPs/ITO elektrodunun tipik elektrokimyasal davranışlarını karakterize etmek için cyclic voltametri (CV) tekniği kullanılmıştır. Alkali ortamda (0,2 M NaOH), modifiye elektrotların yüzeyine bağlanmış Ni (III)/Ni (II) 'nin iyi bir redoks davranışı gözlemlenebilir. Elektrokimyasal performanslar, akım-zaman eğrisi teknolojisi ile ölçülmüştür. Sonuçlar, NiNPs/ITO elektrodunun, etilen glikol ve gliserol yakıt hücrelerinde kullanım için birincil derecede aday haline getiren, iyi bir stabiliteye sahip etilen glikol ve gliserole karşı tatmin edici bir elektrokatalitik aktivite sahip olduğunu göstermiştir.





### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1. Materyal

**Çalışma elektrotu:** 0,4 mm kalınlığına sahip alüminyum levhalar (Sigma-Aldrich % 99,7) 1,5 cm çapında dairesel olacak şekilde kesilmiştir.

**Karşı elektrot:** 1x1 cm<sup>2</sup> yüzey alanına sahip platin levha karşı elektrot olarak kullanılmıştır.

**Referans elektrot:** Standart gümüş elektrot (Ag/AgCl, 3 M KCl) referans elektrot olarak kullanılmıştır.

**Temizleme Çözeltisi:** Çalışma elektrotları sırasıyla aseton, saf su ile yıkayıp kurutulduktan sonra, alüminyum yüzeyi 80 mL etanol, 20 mL HClO<sub>4</sub> çözeltisi karışımı içerisinde elektrokimyasal parlatma işlemine tabi tutulmuştur.

**Anodizasyon Çözeltisi:** 0,3 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (A elektroliti) ve 0,3 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+1:1 Etilen Glikol:H<sub>2</sub>O (v/v) (B elektroliti) anodizasyon çözeltisi olarak kullanılmıştır.

**Kalay Dioksit (SnO<sub>2</sub>) sol-jel'in hazırlanması:** 17 g SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O + 24 mL etanol içerisine 5 mL HCl ilave edilerek 24 saat bekletilmiştir.

**İndiyum Kalay Oksit (InSnO<sub>2</sub>) sol-jel'in hazırlanması:** 2,34 g InCl<sub>3</sub> 24 mL aseton içerisine çözülerek 60 °C'de 3 saat karıştırılarak birinci çözelti hazırlanmıştır. Başka bir beherde 0,28 g SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 15 mL etanol içerisine çözüldükten sonra birinci çözelti üzerine yavaş yavaş ilave edilip 24 saat bekletilmiştir.

**Boyar madde:** Fotokimyasal ve Elektrokimyasal oksidasyon deneylerinde organik kirletici olarak metil oranj (MO) boyar maddesi kullanılmıştır.

**Sıfır yük potansiyelinin (pH<sub>ZPC</sub>) belirlenmesinde kullanılan elektrolit:** 0,1 M KNO<sub>3</sub> çözeltisi elektrotların sıfır yük potansiyelini belirlenmesinde kullanılmıştır.

**Doğru akım kaynağı (DC-GERATECH):** Nanoporöz alumina elektrotları oluşturmak amacıyla kullanılmıştır.



**Ultra sonic banyo:** Alüminyum yüzeyinin temizlenmesi işleminde kullanılmıştır.

**Vakumlu Etüv:** Oluşturulan elektrotların kurutulması ve saklanması için kullanılmıştır.

**Uv Lambası:** Fotokimyasal oksidasyon deneylerinde 9W'lık (254 nm) ışık kaynağı kullanılmıştır.

**Elektrokimyasal analiz cihazı (CHI 660D):** Elektrooksidasyon deneylerinde sabit potansiyel uygulanmasında kullanılmıştır.

**Spin-Coating (Laurell, WS-650MZ-23NPPB):** NPA elektrot yüzeyine InSnO<sub>2</sub> kaplanılmasında kullanılmıştır.

**FT-IR ölçümleri (Thermoscientific Nicolet iS10):** Elde edilen elektrotların yapı analizinde kullanılmıştır.

**UV-Vis Spektrofotometre (Shimadzu RX 1 UV-Vis system, serial number A10934502639CD):** Fotokimyasal ve Elektrokimyasal yöntemle oksidasyon sonucu MO derişim değişiminin ve UV spektrumlarının belirlenmesinde kullanılmıştır.

**Alan Etkili-Taramalı Elektron Mikroskopu (FE-SEM Zeiss /Supra 55 SEM):** Elektrotların yüzey morfolojilerinin analizi için kullanılmıştır.

**XRD Karakterizasyonu (X-Işını Kırınımı (Rigaku Smart Lab.)):** Elektrotların kristal yapılarının analizi için kullanılmıştır.

**EDX ölçümü:** Yüzeyde bulunan elementlerin yüzde içeriğini belirlemek için kullanılmıştır.

**Temas açısı ölçümü (KSV Attension ThetaLite TL 101 Optical Tensiometer):** Elde edilen elektrotların yüzey temas açısını belirlemek amacıyla kullanılmıştır.

**Mikrosertlik Analizi:** Mikrosertlik ölçümleri Shimadzu HMV-G Mikro Sertlik cihazında gerçekleştirilmiştir.

**TGA/DTA Analizi (Shimadzu DTG-60H Simulated DTA-TG):** Oluşturulan elektrotların termal kararlılığının belirlenmesinde kullanılmıştır.

**Brunauer-Emmett-Teller (BET) Yüzey Alanı Ölçümü:** Ortalama gözenek büyüklüğü, gözenek hacmi ve yüzey alanı azot adsorpsiyon / desorpsiyon porozimetresi (Micromeritics Gemini VII Yüzey Alanı ve Porozite) ile belirlenmiştir.

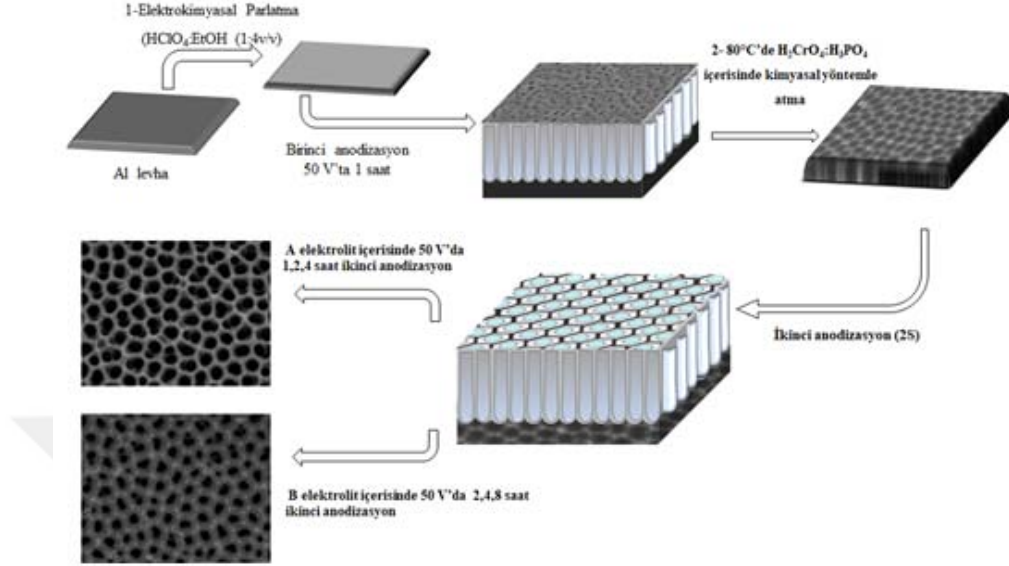
### 3.2. Metot

#### 3.2.1. Alüminyum Elektrotların Hazırlanması:

Alüminyum 1,5 cm<sup>2</sup> yüzey alanına sahip olacak özellikte kesilmiştir. Sırasıyla aseton, etanol ve deiyonize su ile iyice yıkanıp kurutulmuştur. Daha sonra 20 V'da 5 °C'de, 1 dakika, 80 mL metanol:20 mL HClO<sub>4</sub> karışımı içerisinde elektrokimyasal parlatma işlemi uygulanmıştır. Daha sonra tekrar sırasıyla aseton, etanol ve saf su'dan geçirilmiştir.

#### 3.2.2. Nanoporöz Alumina (NPA) Yapılarının Oluşturulması:

Alüminyum levhanın anot, platin levhanın katot olduğu ikili elektrot sisteminde, iki adımda anodizasyon yönteminden yararlanılarak nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yapıları oluşturulmuştur. Bunun için birinci anodizasyon işleminde (1S) 50 V'da 20 °C'de 0,3 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde 1 saat' te nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oluşturulmuştur. İlk anodizasyon işleminin ardından, 100 °C'de 0,2 M CrO<sub>3</sub>:0,4 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde 1 saat 15 dakika tutularak yüzeyde oluşan oksit filminin kimyasal yöntemle atılması gerçekleştirilmiştir. Kimyasal yöntemle yüzeyindeki oksit filmi atılan çalışma elektrodu; ikinci anodizasyon (2S) tekniği ile 50 V'da 20 °C'de A (0,3 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ve B (0,3 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+1:1 Etilen Glikol:H<sub>2</sub>O (v/v)) çözeltileri içerisinde farklı sürelerde (1-4 saat) nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oluşturulmuştur. Elde edilen nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yapıları 0,5 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde por çaplarının genişletilmesi amacıyla 1 saat bekletilmiştir.



Şekil 3.1. Tek ve iki adımda sentezlenen NPA oluşum şeması.

### 3.2.3. NPA üzerine SnO<sub>2</sub> kaplanması

Anodizasyon yöntemiyle oluşturulan nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> elektrotları sol-jel yöntemiyle SnO<sub>2</sub> kaplanılmıştır. Bunun için hazırlanan sol-jel içerisine daldırılan NPA elektrotlar 3 saat sonra çıkarılmıştır. Nanoporların içerisine doplanan kalay oksitin faz dönüşümlerinin sağlanması için kül fırınında 3 saat 450 °C'de tavlama yapılmıştır.

### 3.2.4. NPA üzerine InSnO<sub>2</sub> kaplanması

Anodizasyon yöntemiyle uygun koşullarda oluşturulan NPA elektrotlar, spin coater cihazında dönme hızı 3000 rpm ve dönme süresi 30 süresi boyunca 2 kez kaplanmıştır. Nanoporların içerisine doplanan indiyum kalay oksitin faz dönüşümlerinin sağlanması için kül fırınında 1 saat 550 °C'de tavlama yapılmıştır.

### 3.2.5. Spektroskopik Karakterizasyon

Elde edilen NPA, NPA-SnO<sub>2</sub> ve NPA-InSnO<sub>2</sub> elektrotların yapısal karakterizasyonu için FT-IR spektrumları 400-4000 cm<sup>-1</sup> aralığında kaydedildi.

### 3.2.6. Yüzey Morfolojisinin Belirlenmesi

Sentezlenen ve kaplanan Nanoporöz alümina elektrotların yüzeyinde oluşan değişiklikleri gözlemlemek için FE-SEM, EDX, XRD Mikrosertlik, TGA/DTA ve Temas açısı analiz yöntemleri kullanılmıştır.

### 3.2.7. EDX (Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi)

Hazırlanan elektrotların yüzeyindeki kimyasal bileşimini belirlemek için Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi kullanılmıştır (EDX).

### 3.2.8. X-ışını Kırınım Spektroskopisi (XRD)

Hazırlanan elektrotların XRD analizi, 40 kV ve 30 mA'de Cu/K $\alpha$  radyasyonu üreten Rigaku Smart Lab markalı cihazda gerçekleştirilmiştir. XRD analizi tarama hızı 3°/dak olacak şekilde, 5-90°'lik 2 $\theta$  aralığında gerçekleştirilmiştir.

### 3.2.9. TGA/DTA Analizi (Termogravimetrik Analiz ve Diferansiyel Termal Analiz Sistemi)

Shimadzu termal analiz sistemi kullanılarak yapılan ölçümlerde nanoporöz alümina elektrodunun sıcaklığa karşı kütle kayıpları belirlenmiştir. TGA ve DTG eğrileri dinamik azot atmosferinde, platin potalar 10 mg numune ile doldurulması ile 30-1000 °C arasında sıcaklığın 10°C/dk'luk hızla taranması ile elde edilmiştir. TGA ve DTG (TGA'nın 1. türev eğrisi) eğrilerinden yararlanılarak moleküllerin maksimum kütle kayıplarının hangi sıcaklıklarda gerçekleştiği ve moleküllerin sıcaklığa karşı davranışları tespit edilmiştir.

**3.2.10. Mikrosertlik Analizi**

Mikrosertlik ölçümleri 4,903 N yük altında ve 7 s bekleme zamanında ölçümler gerçekleştirilmiştir.

**3.2.11. Fotokimyasal ve Elektrokimyasal Oksidasyon****3.2.11.1. Fotokimyasal Yöntemle Oksidasyon**

Fotokimyasal yöntem ile MO'nun fotokimyasal oksidasyonu üzerine derişim, pH, tekrarlanabilirlik ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Bunun için hazırlanan elektrotlar 50 mL MO çözeltisi içerisinde 3 er tane elektrot yerleştirilerek, 420 dakika oksidasyon süresince 60 dakika aralıklarla 3 ml'lik numuneler çekilmiştir. Numunelerdeki MO'ın derişim değışimleri UV-Visible spektrofotometre ile 465 nm'de tayin edilmiştir.

**3.2.11.2. Elektrokimyasal yöntemle oksidasyon**

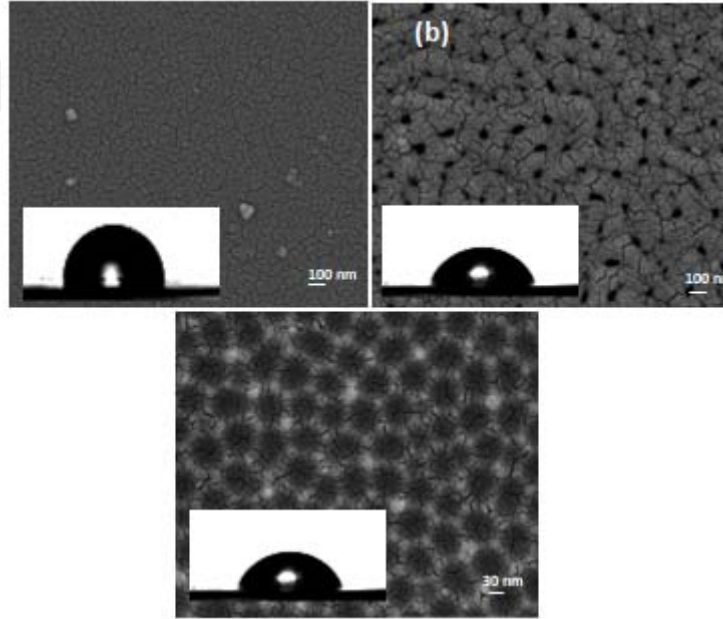
Elektrokimyasal analiz cihazı ile farklı potansiyeller (-0,5 ile 1 V) uygulanarak 420 dakika boyunca UV ışığı altında MO'ın elektrokimyasal oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Numunelerdeki MO'ın derişim değışimleri; 420 dakika oksidasyon süresince 60 dakika aralıklarla 3 ml'lik numuneler çekilerek UV-Visible spektrofotometre ile 465 nm'de tayin edilmiştir.

**3.2.12 MO'ın UV-Vis Spektrofotometre ile analizi**

Fotokimyasal ve elektrokimyasal oksidasyon sonucunda MO'ın derişiminin belirlenmesi amacıyla; UV spektrofotometresinde MO çözeltisinin absorbans taraması yapılmış ve ölçümlerde kullanılacak dalga boyu (465 nm) tespit edilmiştir. Oksidasyon boyunca 60 dakika aralıklarla alınan örnekler içindeki MO'ın derişim değeri tespit edilmiştir.

**4. BULGULAR VE TARTIŞMA****4.1. Anodizasyon Yöntemiyle Nanoporöz Alümina (NPA) Sentezi ve Karakterizasyonu****4.1.1. Tek Adımlı (1S) Anodizasyon Yöntemiyle NPA Sentezi ve Karakterizasyonu**

Şekil 4.1'de elektrokimyasal parlatma işlemi uygulanmış alüminyum, 1S anodizasyon yöntemiyle oluşturulan NPA ve NPA üzerindeki oluşan oksit tabakasının kimyasal yöntemle çıkarıldıktan sonraki elektrotların FE-SEM görüntüleri ve temas açıları verilmiştir. Şekil 4.1 (a) 'da elektrokimyasal parlatma yöntemi ile alüminyum metali üzerinde bulunan doğal oksit tabakasının temizlenmesi sonucu yüzeyde sert şerit desenleri oluştuğu gözlenmiştir.



Şekil 4.1. Elektrokimyasal parlatılmış alüminyum (a), 1S anodizasyon tekniği ile oluşturulan NPA (b), 1S anodizasyon tekniği ile oluşturulan oksit tabakasının çıkarılması sonucundaki NPA (c) elektrotlarının FE-SEM görüntüleri ve temas açıları

Şekil 4.1 (b)'den ise 1S işlemi sonrası oluşturulan NPA'nın üzerinde düzensiz gözeneklerin varlığı görülmektedir. FE-SEM görüntülerden gözenek çapının yaklaşık 34 nm olduğu bulunmuştur. Bu yöntemle elde edilen gözenek çaplarının benzer çalışmalarda yaklaşık bu değer aralığında (34 nm) olduğu belirtilmiştir (Kim ve ark, 2004; Fang ve ark, 2014). Şekil 4.1 (c)'de 1S anodizasyon işlemi sonucunda oluşan oksit tabakası kimyasal yöntemle çıkarılmasından sonra, NPA'nın yüzeyinde altıgen yapı meydana gelmiştir ve ortalama çapı yaklaşık 113 nm olarak belirlenmiştir. Daha düzenli nanoporların elde edilmesi için anahtar rol oynayan altıgen yapı (Zaraska ve ark, 2014), gözenek oluşumunda başlangıç bölgesi olarak yer almaktadır. Literatürde (Zaraska ve ark, 2010), iki adımda anodizasyon yöntemiyle elde edilen nanoporöz alüminaların daha geniş çaplı olduğu bildirilmiştir. Bu nedenle, daha geniş ve daha düzenli gözenekler elde etmek için iki adımlı anodizasyon tekniği kullanılmıştır.

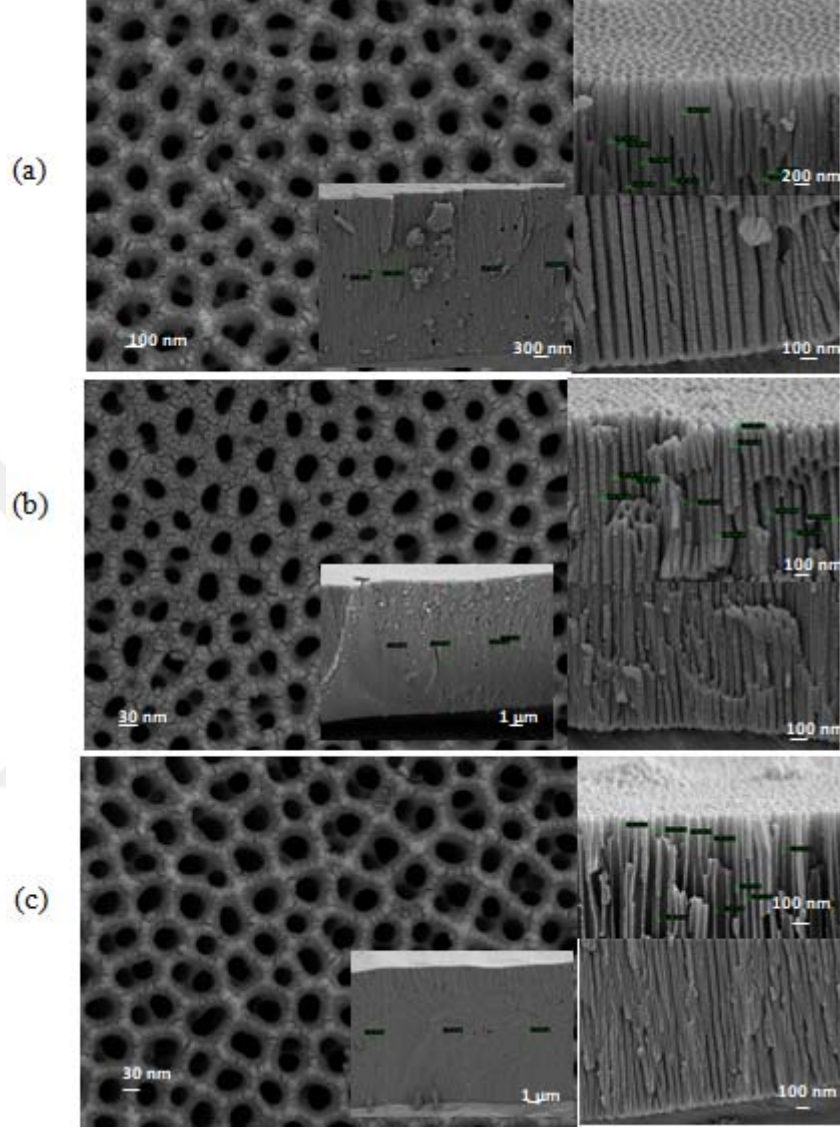
NPA yüzeyinin ıslanabilirlik özelliği, hem yüzey kimyası hem de çözücüyle temas halindeki yüzeyin mikro yapısının incelenmesi bakımından önemli bir özelliktir (Norek ve ark, 2015). Elde edilen elektrotların ıslanabilirlik özellikleri, yüzeydeki de iyonize suyun temas açısı ölçülerek incelenmiştir. Elektrokimyasal yöntemle parlatılmış alüminyum'un yüzeyinde temas açısı  $94.97^\circ$  olarak bulunmuştur. Elektrokimyasal parlatma işleminden sonra alüminyum üzerinde doğal oksit tabakası oluşması nedeniyle yüzey hidrofobik olarak belirlenmiştir (Tasaltin ve ark, 2011). Öte yandan, 1S anodizasyon tekniği ile oluşturulan NPA'nın temas açısı değeri  $94.97^\circ$  'den  $31.15^\circ$  'ye düşmüştür. Nano deliklere hızlı su difüzyonu nedeniyle, temas açısı çok hızlı azalmıştır. NPA oluşumunun yüzeye hidrofilik özellik kazandırdığı gözlenmiştir (Rana ve ark, 2012). 1S anodizasyon yöntemiyle oluşturulan oksit tabakasının çıkarılmasından sonra temas açısının değeri  $69.88^\circ$  'ye yükselmiştir. NPA yüzeyinin temas açısı ile bu şekilde değişimi; istenilen özellikte yüzey morfolojisi ve pürüzlülüğün uygulanan yöntemlerle kontrol edilebileceğine dair güçlü bir kanıttır (Leese ve ark, 2013).

**4.1.2. İki Adımlı Anodizasyon (2S) Yöntemiyle NPA Sentezi ve Karakterizasyonu**

Düzenli hizalanmış altıgen NPA yapısının elde edilmesinde uygulanan anodizasyon elektroliti ve anodizasyon süresinin etkili olduğu belirtilmiştir (Zaraska ve ark, 2014; Lee ve ark, 2014; Chen ve ark, 2008). Bu nedenle bu çalışmada iki adımlı (2S) anodizasyon tekniğiyle üretilen NPA'nın morfolojisi üzerinde farklı anodizasyon elektroliti ve anodizasyon sürelerinin etkisi incelenmiştir.



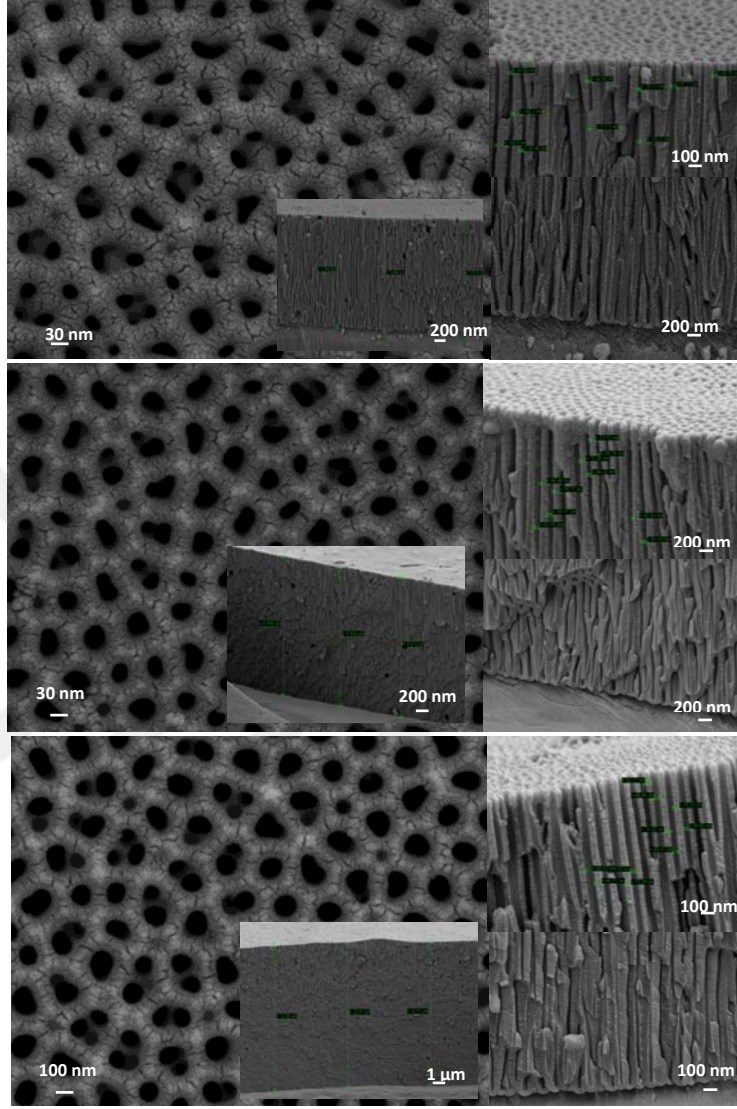




Şekil 4.2. 2S anodizasyon tekniği ile A elektrolit içerisinde 1(a), 2 (b) ve 4 (c) saat sonunda oluşturulan NPA elektrotlarının FE-SEM görüntüleri.

2S anodizasyon yöntemiyle A (0,3 M  $H_2C_2O_4$ ) elektrolitinde 1, 2 ve 4 saat sonucunda üretilen NPA elektrotlarının FE-SEM görüntüleri, Şekil 4.2'te gösterilmiştir. FE-SEM görüntüleri, altıgen gözenekli yapıda düzenlenmiş homojen nanopor dizisinin oluştuğunu göstermektedir. Şekil 4.2'den, 1 saat için nanopor çapı 41,4 nm, oksit tabaka kalınlığı yaklaşık 10  $\mu m$  olarak bulunmuştur ve 1S anodizasyon tekniği ile sentezlenenlere kıyasla daha büyük gözenek çapı elde edilmiştir. Anodizasyon süresi 2 saatten 4 saate artırıldığında gözenek çapı 45,113 nm'den 96,536 nm'ye arttığı belirlenmiştir. Ayrıca oksit tabakasının kalınlığının anodizasyon süresi ile 17  $\mu m$  ila 33  $\mu m$  arasında arttığı tespit edilmiştir. Sonuçlar, artan anodizasyon süresi ile daha geniş gözenek çapı ve daha kalın oksit tabakasının elde edildiğini göstermektedir. Bu durum, gözenekli anodize edilmiş alüminanın oluşum mekanizması için olan alan destekli çözünme teorisi ile açıklanabilir ( Hoar ve ark, 1959). Anodizasyon işleminde oksit tabaka oluşumu birbirini takip eden iki süreçte gerçekleşir. İlk olarak bariyer tabaka oluşumu gerçekleşerek hızlı bir şekilde dengeye ulaşılır. Ardından asidik ortam etkisiyle yerel çözünmelere uğrayarak gözenekli oksit tabakasının oluşması gerçekleşir.

Son zamanlarda, alan destekli çözünme modelinin geçerliliğini sorgulamak için plastik akış modeli önerilmiştir. Bu model, asidik elektrolitlerde anodizasyon sırasında oksit filmin plastik akışı ile gözeneklerin kararlı hal büyümesinin sürdüğünü belirtmektedir. Oksit-elektrolit ara yüzündeki elektrik alanı, anodizasyon işlemi sırasında gözenek boyutlarındaki herhangi bir değişikliğe tepki verir. Gözenek çapı denge değerinden düştükçe, elektrik alanı artar. Sonuç olarak, gözenek çapının artmasına neden olan elektrik alanı, alan destekli çözünme oranını artırır. Özetle, bu modelde, gözeneklerin sürekli büyümesi oksit film plastiğinin akışıyla muhafaza edilmektedir (Vega ve ark, 2015; Patermarakis ve ark, 2011; Garcia-Vergara ve ark, 2006). Gözenek çapı ve oksit tabaka kalınlığındaki artış, anodizasyon devam ettikçe alan destekli çözünme oranının etkili olduğunu doğrulamaktadır. Ayrıca, gözenek derinliğinin artışı, oluşan oksit miktarına da bağlanabilir (Ye ve ark, 2009; Lee ve ark, 2017).



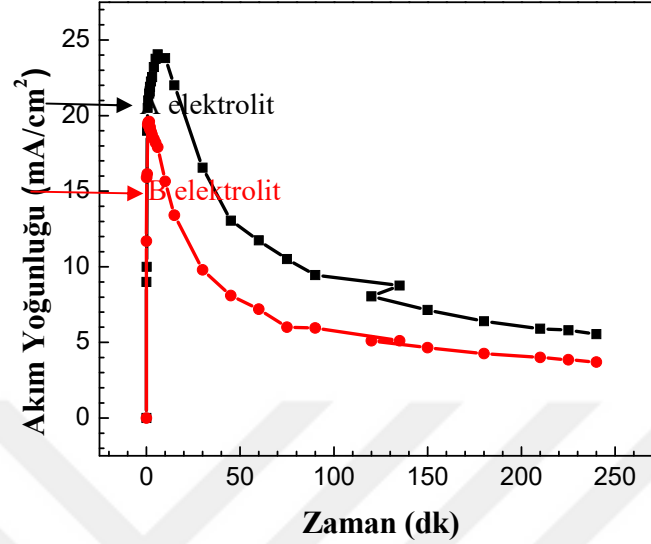
Şekil 4.3. 2S anodizasyon tekniği ile B elektrolit içerisinde 2(a), 4 (b) ve 8 (c) saat sonunda oluşturulan NPA elektrotlarının FE-SEM görüntüleri.

Şekil 4.3'de B elektrolitinde (0,3 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+1:1 Etilen Glikol:H<sub>2</sub>O (v/v)) farklı anodizasyon zamanlarında oluşturulan NPA'nın FE-SEM görüntülerini göstermektedir. NPA'nın gözenek çapları 33, 44, 54 nm olarak tespit edilmiştir. Oksit tabakası kalınlığı ise sırasıyla 2,4 ve 8 saat anodizasyon süresi için 3,4; 6,5; 22,7 µm olarak belirlenmiştir. B elektrolitinde elde edilen NPA tabakasının kalınlığının A elektrolitinde elde edilen'den daha ince olduğu gözlenmiştir. Etilen glikol, H<sub>2</sub>O'a kıyasla düşük dielektrik sabitine sahip ve asit içerisinde az çözünebildiğinden, bariyer tabakasının kimyasal ve alan destekli çözünme oranı azalır.

Nanoporöz alüminanın interpor mesafesi ve her bir hücre duvarının büyüme oranı, anodizasyon elektroliti ve anodizasyon süresi ile değişmektedir. NPA'nın yapısında, alt kısma doğru olan çözünme, üst yüzeye göre daha azdır. Bu sonuçları destekleyen FE-SEM görüntüleri, Şekil 4.2 ve 4.3'te kesit görüntülerinde verilmiştir. Şekil 4.2 (c) ve Şekil 4.3 (c) 'deki FE-SEM görüntülerinden, optimum koşullar altında üretilen NPA'nın interpor mesafesi, A elektroliti için 86.30 nm ve B elektroliti için 69.03 nm olarak belirlenmiştir. Sonuçlardan görülebileceği gibi, A elektrolitinde elde edilen NPA daha büyük bir interpor mesafesine sahiptir. Bu durum hücre duvarının A elektrolitinde daha fazla kimyasal çözünmesine atfedilebilir.

#### 4.1.2.1. Akım-Süre Eğrileri

FE-SEM görüntülerinden en uygun anodizasyon süresi olarak 4 saat seçilmiştir. Bu yüzden A ve B elektrolitlerinde 4 saatte elde edilen NPA elektrotlarının akım süre eğrileri elde edilmiştir.

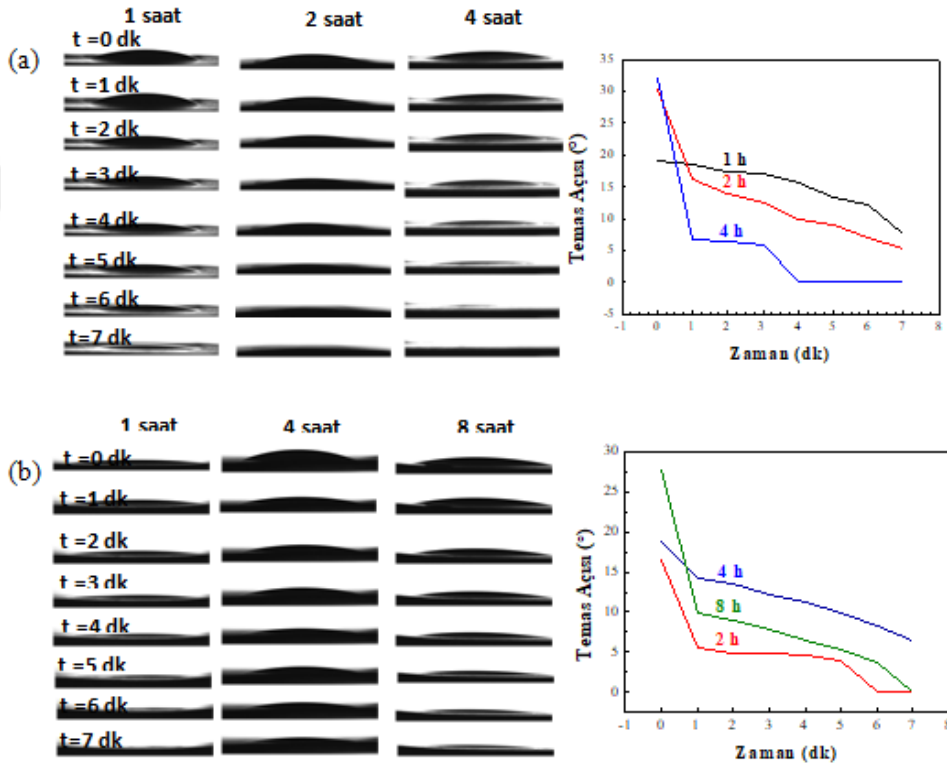


Şekil 4.4. A (0,3 M  $H_2C_2O_4$ ) ve B (0,3 M  $H_2C_2O_4$ +1:1 Etilen Glikol: $H_2O$  (v/v)) elektrolitlerinde 4 saat anodizasyon süresi boyunca iki adımlı anodizasyon tekniği ile oluşturulan NPA elektrodunun akım-süre eğrileri

Şekil 4.4, NPA elektrodunun A ve B elektrolitlerinde 50 V'da 4 saat anodizasyonu boyunca kaydedilen akım yoğunluğundaki zaman ile değişimlerini göstermektedir. Her iki anodizasyon elektrolitinde de akım yoğunluğunun ilk 6 dakikaya kadar arttığı ve daha sonrasında ise de hızlı bir şekilde düştüğü görülmektedir. Anodizasyon'un ilk aşamasında, oldukça yoğun bariyer oksit tabakası meydana gelir, sonrasında ise geniş gözenek büyüklüğüne sahip poröz oksit tabakası oluşur. Akım yoğunluğu maksimum değere ulaşıncaya kadar bu olay devam eder. Bu aşamadan sonra, anodizasyon akım yoğunluğunun zamanla azalması, iyonik türlerin difüzyonu ile oluşan nanoporöz yapının genişlemesine bağlanmıştır (Zaraska ve ark, 2010; Nasirpouri ve ark, 2009; Sulka, 2008; Vega ve ark, 2015). B elektrolitinde akım yoğunluğu, Etilen glikol (EG)'den dolayı daha erken düşmeye başlamıştır. Bu durum, EG eklenen çözeltide  $Al_2O_3$ 'ün daha düşük çözünürlüğü ile açıklanabilir.

#### 4.1.3. NPA elektrotlarının Temas Açısı Ölçüm Sonuçları

Yüzey morfolojisi ıslanabilirlik özelliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Lee ve ark, 2015). A ve B elektrolitlerinde sentezlenen NPA'nın zaman ile değişen temas açıları ve görüntüleri Şekil 4.5 (a-b) 'de gösterilmiştir.



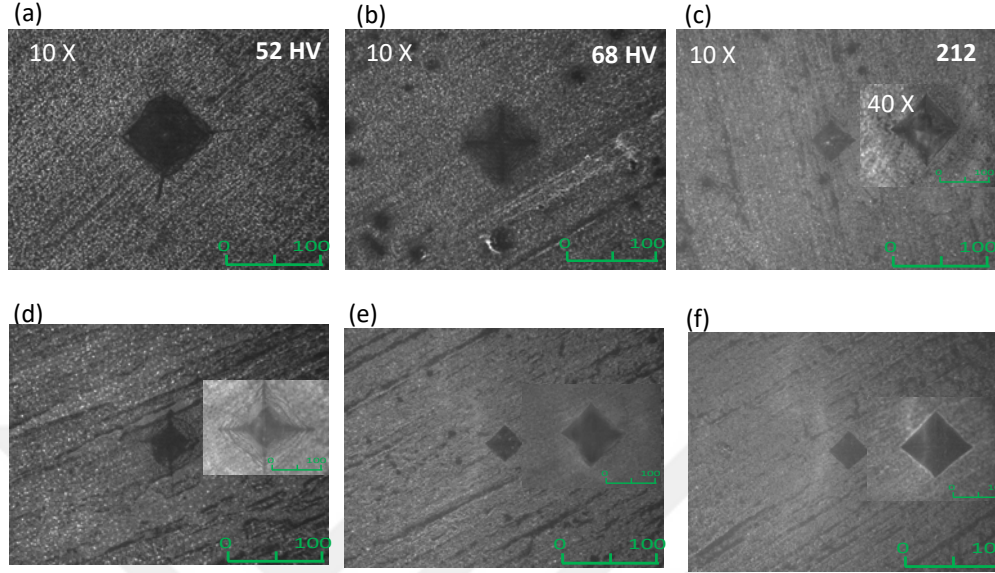
Şekil 4.5. A (a) ve B (b) elektrolitlerinde sentezlenen NPA'nın zaman ile değişen temas açıları ve görüntüleri

A elektrolitinde oluşturulan NPA yapılarının temas açısı değerleri sırasıyla 1, 2 ve 4 saat anodizasyon süresi için 18,97°, 23,19° ve 32,09°'dir. B elektrolitinde 2, 4, 8 saat elde edilen NPA elektrotlarının temas açıları ise sırasıyla 14,76°, 16,9° ve 25,71° olarak belirlenmiştir. FE-SEM sonuçlarından, A elektroliti içerisinde 4 saat anodizasyon koşulları altında elde edilen NPA'nın en büyük gözenek çapına sahip olduğunu tespit edilmiştir. Bu bağlamda, temas açısı ölçüm sonuçlarından en

yüksek değere sahip olan NPA elektrotunun aynı ortam koşullarında (A elektroliti içerisinde 4 saat anodizasyon süresinde) elde edilen elektroda ait olduğu bulunmuştur. Şekil 4.5'den, NPA'nın yüzey morfolojisinin, anodizasyon süresinin arttırılması ile önemli ölçüde değiştiği görülmektedir. Artan anodizasyon süresiyle, alan destekli çözünmeye bağlı olarak gözenek çapının artmakta ve hücre duvar kalınlığı azalmaktadır. Artan gözenek çapı ve hücre duvarının incelmeye, suyun kolayca gözenekler içerisine yayılmasına neden olur, yüzeyin hidrofilik özelliği artar ve temas açısı daha düşük değerlere doğru kayar. Temas açısı değeri zamanla azalır. 4 saat anodizasyon süresi sonunda oluşturulan NPA elektrotlarında su, hücre duvarlarını ıslattıktan sonra, nanoporöz gözenekler içine hızla dağılmış ve temas açıları, A ve B elektrolitleri için sırasıyla 5 ve 7 dakika sonra en düşük değere ulaşmıştır. Literatürde (Rana ve ark, 2012) benzer davranışlar belirtilmiştir.

#### 4.1.4. NPA elektrotlarının Mikro sertlik Ölçümleri

Nanoporöz oksit tabakasının mekanik özelliklerinin araştırması için mikro sertlik testi yapılmıştır. Farklı anodizasyon zamanlarında A ve B elektrolitlerinde oluşturulan NPA elektrotları için mikro sertliğin test sonuçları Şekil 4.6'de gösterilmektedir.



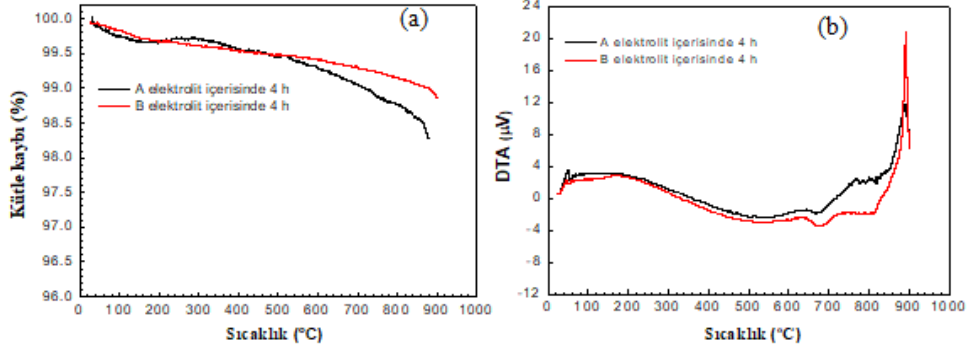
Şekil 4.6. A elektroliti içerisinde 1h (a), 2h (b), 4h (c) ve B elektroliti içerisinde 2h (d), 4 h (e), 8 h (f) 'de anodizasyon süresi sonucunda oluşturulan NPA elektrotları için Mikro sertlik sonuçları

Her iki elektrolitte de NPA'nın mikro sertlik değerleri artan anodizasyon süresiyle artmıştır. En yüksek değer 4 saatte B çözeltisi içinde sentezlenen NPA için 264 HV olarak bulunmuştur. B elektrolit'inde etilen glikol'den dolayı oluşan oksit tabaka kalınlığı A elektrolitine kıyasla daha kompakt olduğu için mekanik sertliği daha fazladır (Mohammadi ve ark, 2016).

#### 4.1.5. NPA elektrotlarının TGA/DTA Ölçüm Sonuçları

A ve B elektrolitlerinde 4 saat anodizasyon süresinde oluşturulan NPA elektrotlarının termogravimetrik analiz sonuçları Şekil 4.7'de verilmiştir. Elde edilen eğrilerden gözlenen bozunma sıcaklıkları ( $T_b$  (başlangıç sıcaklık),  $T_{mak}$  (maksimum sıcaklık),  $T_s$  (son sıcaklık)), bozunan madde miktarları analiz edilmiştir.





Şekil 4.7. A ve B elektrolitlerinde 4 saat anodizasyon sonucu üretilen NPA için TGA (a) ve DTA (b) eğrileri (ısıtma oranı 10 ° C / dak).

Örneklerin TGA eğrileri, A ve B elektrolitlerinde oluşturulan NPA elektrotlarının toplam kütle kaybının sırasıyla yaklaşık % 1,8 ve % 1 olduğunu göstermiştir. 25 ° C ile 100 ° C arasında belirlenen kütle kaybı, Nanoporöz hücrenin iç çeperlerindeki zayıf bağlarla bağlanmış H<sub>2</sub>O'nun desorpsiyonu ile ilişkili olabilir (Zhu ve ark, 2002). 500 ° C ile 850 ° C arasında iki diğer güçlü kütle kaybı gözlemlenmiştir. Bu kayıp safsızlıkların ayrışmasından dolayı kaynaklanabilir. B elektrolitinde oluşan NPA ile karşılaştırıldığında, A elektroliti için 500 °C'de kütle kaybında keskin bir azalma tespit edilmiştir. Ancak, DTA eğrilerine bakıldığında birbirinden çok farklı olmadığı görülmektedir. DTA sonuçlarından 891 °C'de ekzotermik bir pik gözlemlenmiştir. Bu pik NPA'nın amorf fazın'dan  $\gamma$  fazına kristalleşmesiyle ilişkilidir (Fang ve ark, 2014; Fua ve ark, 2011). DTA-TGA sonuçlarından Nanoporöz alüminanın, geleneksel alümina tozlarına kıyasla yüksek sıcaklıkta mükemmel termal stabilite sergilediği tespit edilmiştir (Fang ve ark, 2014).

#### 4.1.6. NPA elektrotlarının BET Ölçüm Sonuçları

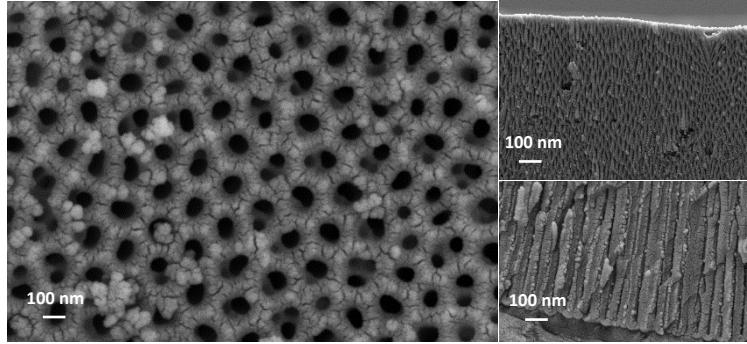
Farklı anodizasyon süresi boyunca her iki elektrolit ortamında (A ve B elektrolit) elde edilen NPA elektrotlarının spesifik yüzey alanları, Brunauer-Emmett-Teller (BET) prensibine göre nitrojen gazı kullanılarak tek nokta analizi

ile fiziksel adsorpsiyon ile belirlenmiştir. NPA elektrotları için yüzey alanları sırasıyla A elektrolitinde 1, 2 ve 4 saat anodizasyon süresi için 1,29; 1,55 ve 1,99  $m^2/g$  olarak tespit edilmiştir. Öte yandan, 2, 4 ve 8 saatlerde B elektrolitinde sentezlenen NPA elektrotları için, yüzey alanlarının değerleri sırasıyla 0,77; 1,64 ve 2,59  $m^2/g$  olarak belirlenmiştir. Her iki elektrolit için, BET yüzey alanı nanopor çapının ve uzunluğunun artmasıyla birlikte yükseldiği gözlemlenmiştir. Bu sonuçların FE-SEM görüntüleri ile uyumlu olduğu görülmektedir. BET yüzey alanının yüksek olması uygulamalar için umut verici bir malzeme olduğuna inanılmaktadır (Mishra ve ark, 2016; Parida ve ark, 2009).

#### 4.2. Sol-Jel Yöntemiyle NPA-SnO<sub>2</sub> Sentezi ve Karakterizasyonu

##### 4.2.1. NPA-SnO<sub>2</sub> elektrodunun FE-SEM, EDX ve Temas Açısı Karakterizasyonu

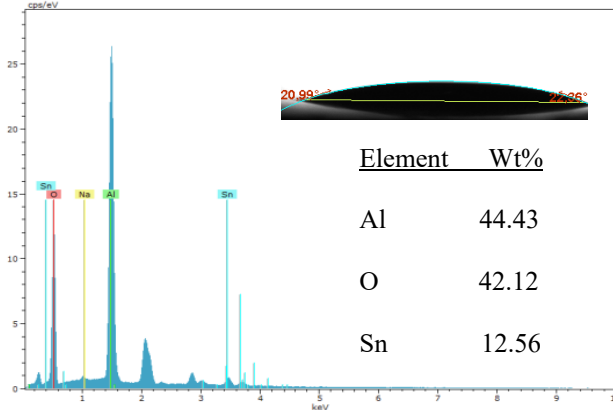
2S anodizasyon yöntemiyle NPA üretiminde en uygun koşul olarak A elektrolitinde 4 saat anodizasyon süresi seçilmiştir. En uygun koşulda elde edilen NPA elektrodu sol-jel yöntemiyle SnO<sub>2</sub> ile kaplanmıştır.



Şekil 4.8. NPA-SnO<sub>2</sub> elektrodunun FE-SEM görüntüleri

Şekil 4.8’da verilen FE-SEM görüntülerinden NPA-SnO<sub>2</sub> elektrodun ’da yüzeyde ve hücre kanallarının içerisinde kimyasal olarak katılan SnO<sub>2</sub> parçacıklarının varlığı görülmektedir. SnO<sub>2</sub>’nin sol-jel yöntemiyle katılması

sonucu nanopartiküllerin ortalama çapı 44 nm olarak tespit edilmiştir. Elde edilen bu değerin, literatürde rapor edilen değerle uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Aziz ve ark, 2013).



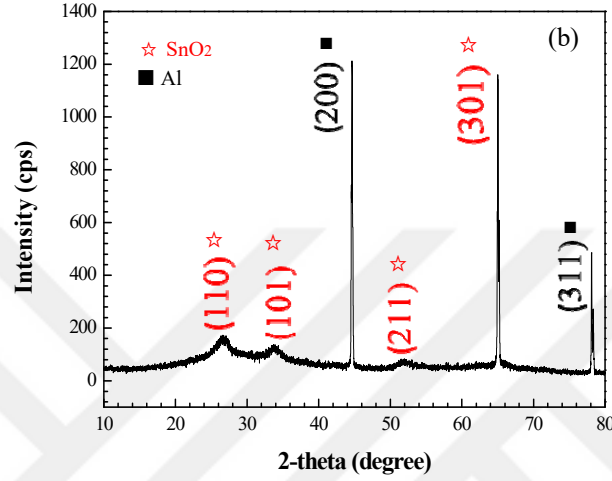
Şekil 4.9. NPA-SnO<sub>2</sub> elektrodunun EDX Spektrumu ve Temas Açısı

Katkılanan SnO<sub>2</sub>'nin varlığını doğrulamak ve miktarını analiz etmek için EDX analizi gerçekleştirilmiştir. NPA-SnO<sub>2</sub>'nin EDX spektrumu Şekil 4.9' da gösterilmiştir. EDX analizi sonucunda, NPA'nın % Al oranı 44,43, % O oranı ise 42,12, % Sn'nin oranı ise 12,56 olarak belirlenmiştir.

Yüzey ıslanabilirliği, temas halindeki sıvı ve katı arasındaki etkileşim olarak tanımlanmaktadır. Katı yüzeyinin ıslanabilirliği, katı yüzeydeki su ile temas açısının sırasıyla 90° veya daha büyük olup olmamasına bağlı olarak hidrofobik veya hidrofilik olarak kategorize edilebilir (Pusawale ve ark, 2011). NPA-SnO<sub>2</sub>'nin elektrotların temas açısı 21.67° olarak belirlenmiştir (Şekil 4.9). SnO<sub>2</sub>'nin katılanması NPA yüzeyinin hidrofilitesini artmıştır. Bu artış yapıdaki hidroksil gruplarından kaynaklı olabilir (Sang ve ark, 2016). Bu bağlamda, elektrotun gözenekli ve hidrofilik yüzeye sahip olması, elektrolit ve elektrot malzemesi arasında daha fazla etkileşim sağlanarak, fotokimyasal tepkime verimini artıracığı düşünülmüştür.

#### 4.2.2. NPA-SnO<sub>2</sub> elektrodunun XRD Karakterizasyonu

Şekil 4.10'de NPA ve NPA-SnO<sub>2</sub> elektrotlarının XRD sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

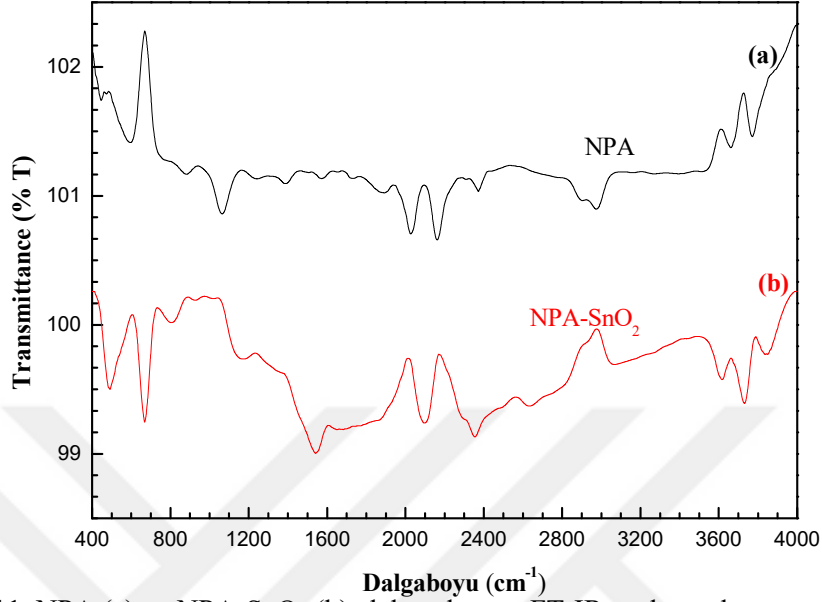


Şekil 4.10. NPA-SnO<sub>2</sub> elektrodunun XRD Spektrumları

Şekil 4.10, NPA-SnO<sub>2</sub> fotokatalizörünün XRD modellerini göstermektedir. Şekil 4.10'de 44,64° ve 78,20'deki 2θ değerlerine karşılık gelen sırasıyla (200) ve (311) alüminyumun amorf yapıyı yönelimlerine ait piklerin olduğu gözlemlenmiştir. 2θ = 26,69°; 33,82°, 51,77° ve 65,03°teki gözlenen piklerin ise (110); (101); (211); (301) kasiterit SnO<sub>2</sub> düzlemlerine karşılık geldiği tespit edilmiştir (Dong ve ark, 2015; Zhao ve ark, 2010).

#### 4.2.3. NPA-SnO<sub>2</sub> elektrodunun FT-IR Karakterizasyonu

NPA (a) ve NPA-SnO<sub>2</sub> (b) elektrotlarının FTIR spektrumları, Şekil 4.11'de gösterilmektedir.



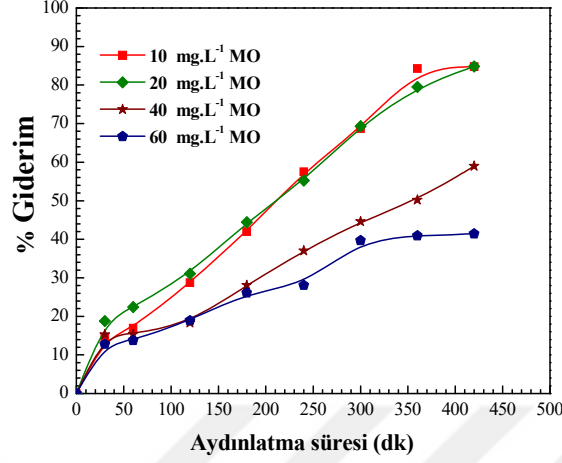
Şekil 4.11. NPA (a) ve NPA-SnO<sub>2</sub> (b) elektrotlarının FT-IR spektrumları

1600 ve 3400 cm<sup>-1</sup> 'lik karakteristik pikler, elektrot yüzeyinde adsorbe edilen H<sub>2</sub>O'nun bükülme ve gerilme titreşim bantlarına karşılık gelmektedir. 400-575 cm<sup>-1</sup> aralığında belirlenen pikler ise, metal oksijen gerilme titreşimine ait'tir (Faisal ve ark, 2015). Şekil 4.11 (b) 'de 486 ve 668 cm<sup>-1</sup>'deki gözlenen pikler Sn-O-Sn ve Sn-O bağlarına ait gerilme titreşimlerine atfedilmiştir (Usharani ve ark, 2016; Prakash ve ark, 2016).

### 4.3. NPA-SnO<sub>2</sub> fotokatalizörü ile Metil Oranj'ın (MO) Fotokimyasal Oksidasyonu

#### 4.3.1. MO'ın Başlangıç Derişimi Etkisi

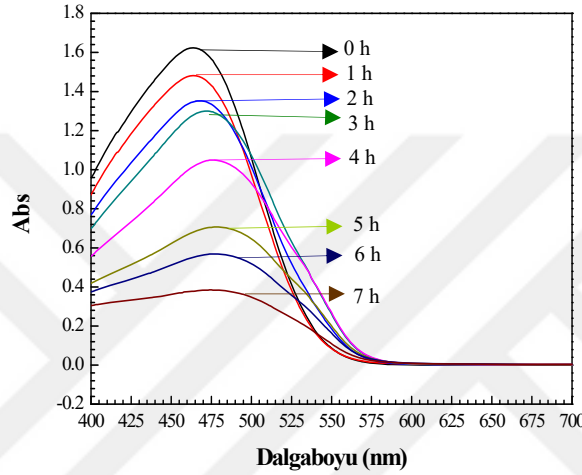
Fotokimyasal oksidasyon tepkimelerinde başlangıç boya derişimi önemli bir faktördür (Rauf ve ark, 2011). NPA-SnO<sub>2</sub> elektrodu ile MO'nun fotokimyasal oksidasyonu üzerinde başlangıç MO derişiminin etkisi, 10-60 mg/L derişim aralığında UV ışığı altında gerçekleştirilerek sonuçlar Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.12. Farklı derişimlerde (10-60 mg/L) MO'ın fotokimyasal oksidasyonu sonucu zamanla değişen % giderim değerleri

Şekil 4.12 'den görülebileceği gibi, başlangıçtaki MO derişimi 10 ile 60 mg/L arasında arttığında MO'nin fotokimyasal oksidasyonu verimi % 84,76'dan % 41,42'ye düşmüştür. Bu şekilde MO boyasının giderim yüzdesindeki azalma aşığıdaki gibi açıklanabilir: (i); daha yüksek boya derişiminde, fotokatalizörün yüzeyinde aktif türlerin oluşumunu sağlayan fotonların engellenerek yüzeye ulaşamaması; (ii) oksidatif serbest radikallerin yokluğu; (iii) daha fazla boya molekülü, fotokatalizör yüzeyine adsorplandığında kataliz yüzeyinde daha düşük foton adsorpsiyonu gerçekleşir, bu da fotokimyasal tepkimede daha düşük verim yüzdesine yol açar (Li ve ark, 2012; Muthirulan ve ark, 2014). Buna benzer yapılan çalışmalarda, hedef kirleticinin derişimi arttığı, bozunacak moleköl sayısı arttığından gerekli reaktif türlerin ( $\cdot\text{OH}$  ve  $\cdot\text{O}^2$ ) miktarı da artmaktadır. Bu nedenle mevcut OH radikalleri, MO'ın fotokimyasal oksidasyonu için daha yüksek derişimlerde yetersizdir (Senthilnathan ve ark, 2011; Konstantinou ve ark, 2004). Elde edilen veriler neticesinde; MO başlangıç derişimi arttığı fotokimyasal oksidasyon giderim yüzdesinin azaldığı tespit edilmiştir (Ateş ve ark, 2018). Sonuç olarak, optimum MO derişimi 20 mg/L olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.13'de NPA-SnO<sub>2</sub> fotokatalizörünün varlığında 7 saat boyunca UV ışığı altında 20 mg/L MO'ın fotokimyasal oksidasyonu sonucunda elde edilen UV-Vis absorpsiyon spektrumları verilmiştir. 465 nm'deki belirgin absorpsiyon bandı, elektron veren dimetilamino grubunun güçlü etkisinde kalan azo bağının oluşturduğu bir konjuge yapıdan kaynaklanmaktadır (Fan ve ark, 2009).

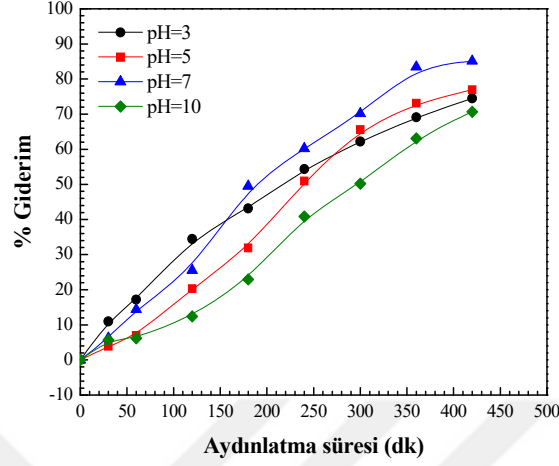


Şekil 4.13. 20 mg/L MO'ın 7 saat boyunca fotokimyasal oksidasyonu sonucu UV-Vis absorpsiyon spektrumları

Şekil 4.13 'den görülebileceği gibi, MO'ın karakteristik bandındaki 465 nm 'de meydana gelen azalma, MO boyasının NPA-SnO<sub>2</sub> fotokatalizörü tarafından bozulduğunu ve ışınlanma süresinin artışıyla birlikte giderim yüzdesinin arttığını göstermektedir.

#### 4.3.2. Başlangıç pH Etkisi

Çözelti pH'sı endüstriyel boya içeren atık sularındaki önemli faktörlerden biri olarak kabul edilir. Endüstriyel boya maddesi içeren atık sularının pH değeri genellikle 6 ve 10 arasında değişebilir (Fan ve ark, 2009). Bu nedenle bu çalışmada NPA-SnO<sub>2</sub> elektrodu ile MO'ın fotokimyasal oksidasyonu üzerindeki başlangıç pH etkisi, pH 3-10 aralığında çalışılmış ve sonuçlar Şekil 4.14 'da gösterilmiştir.



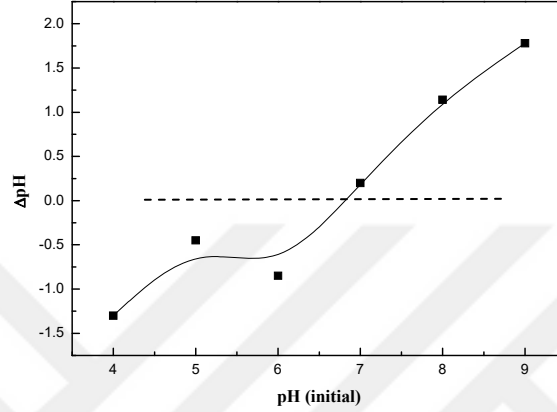
Şekil 4.14. Farklı pH (3-10) çözeltilerde MO'nun fotokimyasal oksidasyonu sonucu zamanla değişen % giderim değerleri

Şekil 4.14'ten pH 7'deki MO'nun fotokimyasal oksidasyon sonucu % giderim değeri asidik ortamdaki daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Hidroksil radikalleri, pozitif yüklü boşluklar ve hidroksit iyonları arasındaki tepkime ile meydana gelebilir. Pozitif yüklü boşluklar nötr veya yüksek pH değerlerinde güçlü oksidasyon türleri olarak kabul edilir. UV ışığı altında asidik ortamdaki daha fazla hidroksil radikali oluşturabilir (Mai ve ark, 2010; Lucarelli ve ark, 2000). Bu nedenle nötr ortamdaki tepkime sınırsız radikallerin oluşmasına neden olur. Böylece, çok sayıda oluşan radikallerin varlığı ile organik kirleticilerin fotokimyasal oksidasyon verimi artar (Abbasi ve ark, 2017). Elde edilen veriler neticesinde, MO'nun fotokimyasal oksidasyon için optimum pH 7 olarak seçilmiştir.

Bundan başka, kullanılan fotokatalizörün yüzey yükü ve boyar maddenin cinsi fotokimyasal oksidasyon olayında pH etkisini açıklamak için kullanılabilir (Lucarelli ve ark, 2000). Şekil 4.14 'da sonuçlarına göre, asidik çözelti içindeki (pH=3) MO'nun oksidasyonu alkali çözeltilerden (pH=10) daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Anyonik MO boyar maddesinin negatif yükü göz önüne

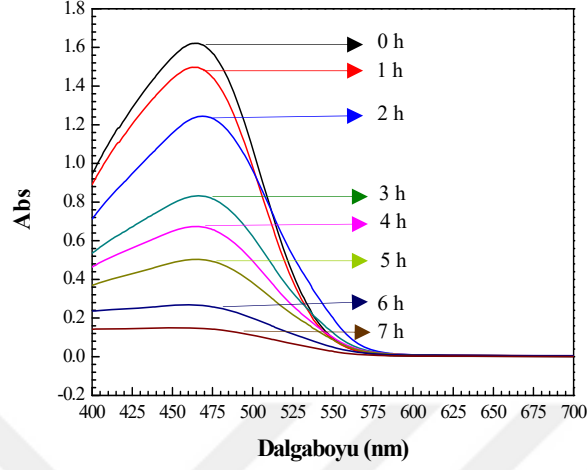


alındığında, pH'ın fotokimyasal oksidasyon üzerindeki etkisi SnO<sub>2</sub> ve NPA'nın sıfır yük potansiyeli (pH<sub>zpc</sub>) temelinde açıklanabilir.



Şekil 4.15. NPA-SnO<sub>2</sub> elektrodunun pH<sub>zpc</sub> grafiği

Şekil 4.15 'dan NPA-SnO<sub>2</sub> fotokatalizörü için sıfır yük potansiyeli pH<sub>zpc</sub>'nin yaklaşık 6,98 olduğu bulunmuştur. Literatürde, SnO<sub>2</sub> ve alümina'nın pH<sub>zpc</sub> değerleri sırasıyla pH 4-5,5 ve 8-9 aralığında bulunmuştur (Gulicovski ve ark, 2008). Bu pH değerinin üstünde fotokatalizörün yüzeyi negatif yüklü iken, bu pH değerinin altında, yüzeyi pozitif yüklüdür. Yüksek pH değerlerinde, MO ve negatif yüklü oksit yüzeyi arasındaki elektrostatik itme, MO boyar maddesinin adsorpsiyonu'nu büyük ölçüde azaltarak, oksidasyon hızında ciddi bir düşüşe neden olmaktadır.

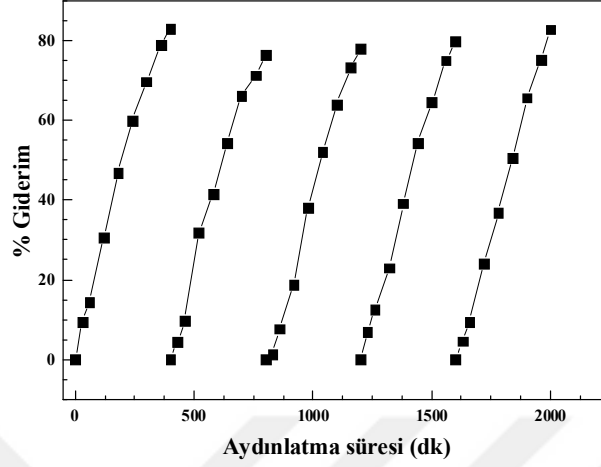


Şekil 4.16. pH 7’de 20 mg/L MO’ın 7 saat fotokimyasal oksidasyonu sonucu elde edilen UV-vis absorpsiyon spektrumları

Şekil 4.16’de pH 7 çözeltisi içinde, NPA-SnO<sub>2</sub> elektrodu ile MO’ın 7 saat boyunca fotokimyasal oksidasyon sonucu UV-vis absorpsiyonu spektrumunu gösterilmiştir. MO boyar maddesinin karakteristik bandının başlangıçta 465 nm’de bir spektruma sahip olduğu görülmüştür. 7 saat sonunda absorbans bant yoğunluğundaki azalma, MO boyar maddesinin yüksek bir verimde bozunduğunu göstermektedir.

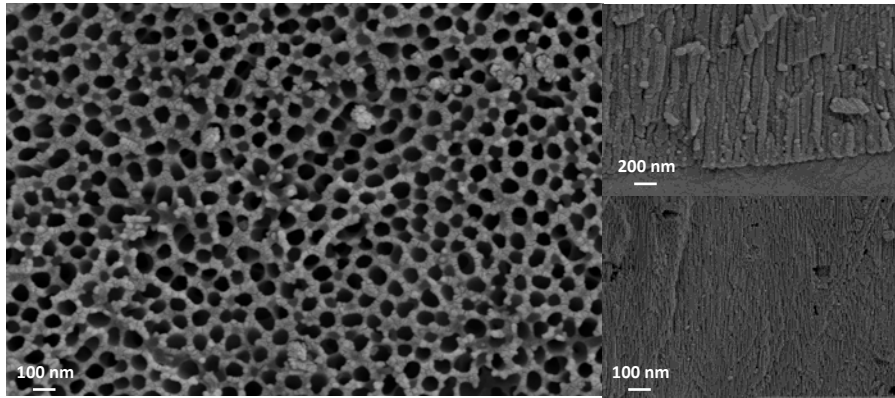
#### 4.3.3. Tekrar kullanılabilirlik testleri

Fotokatalizörün tekrar kullanılabilirliği, pratik bir fotokatalizör olarak adlandırılabilmesi için çok önemlidir (Bouarioua ve ark, 2017; Zhang ve ark, 2016). Bu nedenle, MO’nin fotokimyasal oksidasyonunda NPA-SnO<sub>2</sub> elektrodu 5 defa tekrar kullanıldıktan sonra fotokatalizörün kararlılığı araştırılmıştır. Her bir testten önce, elektrot de iyonize su ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutulmuştur ve reaktöre yeni bir MO çözeltisi ilave edilmiştir.



Şekil 4.17. MO'nun fotokimyasal oksidasyonu üzerinde NPA-SnO<sub>2</sub> fotokatalizörünün stabilitesi

Şekil 4.17, 5 kez tekrar kullanılması ile MO'nun fotokimyasal oksidasyon sonucu % giderim değerleri verilmiştir. Şekil 4.17'den 5 kez tekrar kullanımdan sonra NPA-SnO<sub>2</sub> fotokatalizörünün oldukça kararlı olduğunu tespit edilmiştir. Bu NPA-SnO<sub>2</sub> fotokatalizörünün mükemmel dayanıklılık ve stabiliteye sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, Şekil 4.18'deki FE-SEM görüntülerinde, NPA-SnO<sub>2</sub> elektrodunun yüzey morfolojisinin, beş kez kullanıldıktan sonra değişmediğini göstererek bu sonuçları desteklemektedir.

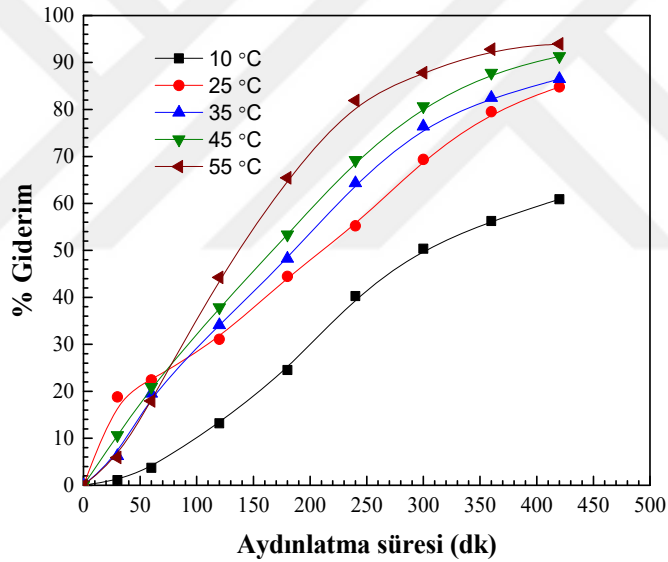


Şekil 4.18. MO'nin beş kez fotokimyasal oksidasyonundan sonra NPA-SnO<sub>2</sub> fotokatalizörünün FE-SEM görüntüleri.

Şekil 4.18’da verilen FE-SEM (yüzey ve kesit) görüntülerinden NPA-SnO<sub>2</sub> fotokatalizöründe fotokimyasal oksidasyon sonucu herhangi bir tahrip olmadığı elektrotun dayanımının oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir.

#### 4.3.4. Sıcaklık Etkisi

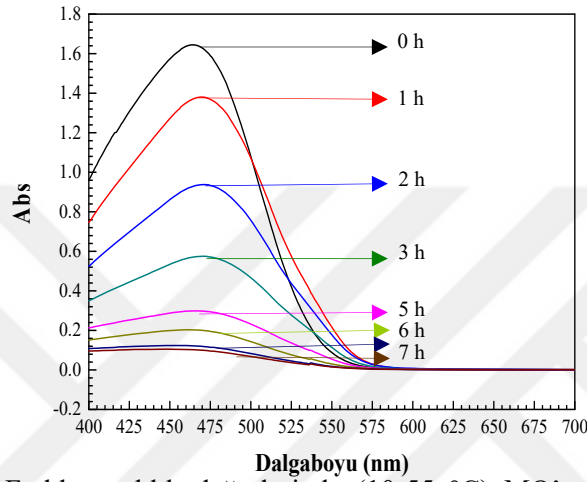
Genel olarak, kimyasal tepkimeler, sıcaklık değişimlerine çok duyarlıdır ve sıcaklık etkisi, tepkime mekanizması hakkında bilgi vermektedir (Liou ve ark, 2005). Bu çalışmada, NPA-SnO<sub>2</sub> fotokatalizörü ile MO'nin fotokimyasal oksidasyon üzerindeki sıcaklık etkisi, 10-55 °C sıcaklık aralığında incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.19 'de gösterilmiştir.



Şekil 4.19. Farklı sıcaklık değerlerinde (10-55 °C) MO'nin fotokimyasal oksidasyonu sonucu zamanla değişen % giderim değerleri

Şekil 4.19’de sıcaklığın artması, MO'nin fotokimyasal oksidasyonu üzerinde olumlu bir etkiye sahiptir. Sıcaklık 10 ila 55 °C artmasıyla % giderim değeri sırasıyla % 60,90'dan % 93,95'e yükselmiştir. Bu sonuçlar, NPA-SnO<sub>2</sub> fotokatalizörü ile MO'nin fotokimyasal oksidasyonunun, sıcaklığın artmasıyla

arttığını göstermektedir. Fakat literatürde (Tekin ve ark, 2013), yarı iletken fotokatalizörlerinin genellikle sıcaklığa çok bağlı olmadığını, ancak sıcaklıktaki artışın  $e-h^+$  tepkimelerinin rekombinasyonuna yardımcı olarak tepkime hızında bir artışa neden olabileceğini bildirmişlerdir.



Şekil 4.20. Farklı sıcaklık değerlerinde (10-55 °C) MO'nun 7 saat fotokimyasal oksidasyonu sonucu elde edilen UV-vis absorpsiyon spektrumları

7 saat boyunca 55 ° C'de NPA-SnO<sub>2</sub> tarafından MO'nin fotokimyasal oksidasyonu sonucu elde edilen UV-vis adsorpsiyon spektrumları, Şekil 4.20 'de verilmiştir. 7 saat sonra, 465 nm'deki MO absorpsiyon bandı ortadan kaybolmuştur. Bu durum, MO'nin CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O vb ürünlere ayrılmış olabileceğini göstermektedir (Al-Qaradawi ve ark, 2002).

#### 4.3.5. Kinetik analiz, termodinamik parametreler ve mekanizma

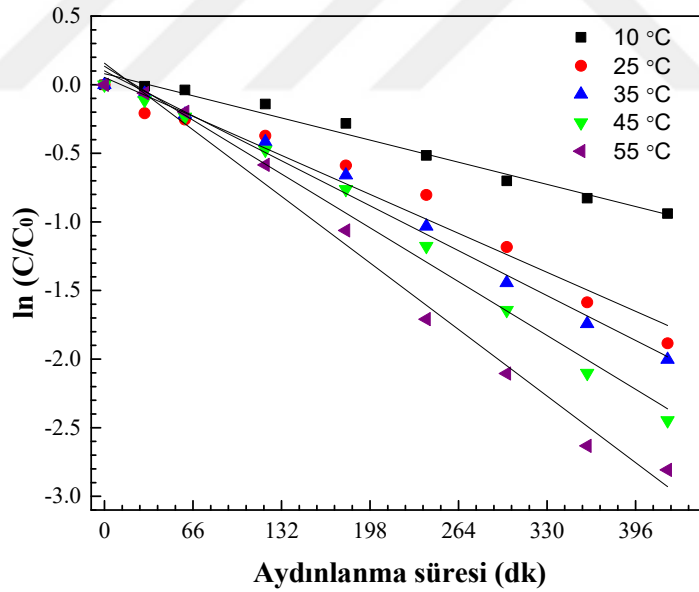
Tepkime kinetiği, tepkime mekanizması ve oranı hakkında bilgi sağlar. Literatürde, organik kirleticilerin fotokimyasal oksidasyon kinetiğinin, psödo-birinci dereceden kinetik bir modele uyduğu belirtilmektedir (Li ve ark, 2012; Muthirulan ve ark, 2014; Fan ve ark, 2009). Sözde birinci dereceden kinetik model 2 no'lu eşitlik ile gösterilir (Bouarioua ve ark, 2017):

$$\frac{d[C]}{dt} = -k [C] \quad (4.2)$$

Eşitlik 2'nin tekrar düzenlenmesiyle Eşitlik 3 elde edilir:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k t \quad (4.3)$$

Eşitlik 4.3'te k psödo-birinci derece tepkimenin ( $dk^{-1}$ ) hız sabiti,  $C_0$  MO'nun başlangıç derişimi, t süre (dk) ve C verilen aydınlatma süresindeki MO derişimidir. Eşitlik 4.3'deki  $\ln(C_0/C)$ , aydınlanma süresine (t) karşı grafiğe geçirilse bu grafikten bir doğru elde edilir ve bu doğrunun eğimi birinci dereceden tepkime hız sabiti k'yı verir.



Şekil 4.21. Farklı sıcaklık değerlerinde (10-55 °C) 20 mg/L MO'nun fotokimyasal oksidasyonunda psödo-birinci dereceden tepkimesinin kinetiği

Şekil 4.21’de Farklı sıcaklıklarda (10-55 °C) NPA-SnO<sub>2</sub> fotokatalizörü ile MO'nın fotokimyasal oksidasyonunda aydınlanma süresine karşı  $\ln(C/C_0)$  doğruları verilmiştir. Bu doğrulardan belirlenen eğim ile hesaplanan tepkime hız sabitleri (k) Çizelge 4.1’de gösterilmiştir. Hız sabitleri, sırasıyla 10, 25, 35, 45, 55 ° C sıcaklık değerleri için 0,002; 0,004; 0,005; 0,006 ve 0,007 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.1). Bu sonuçlar, hız sabitinin sıcaklık yükseldikçe arttığını göstermektedir.

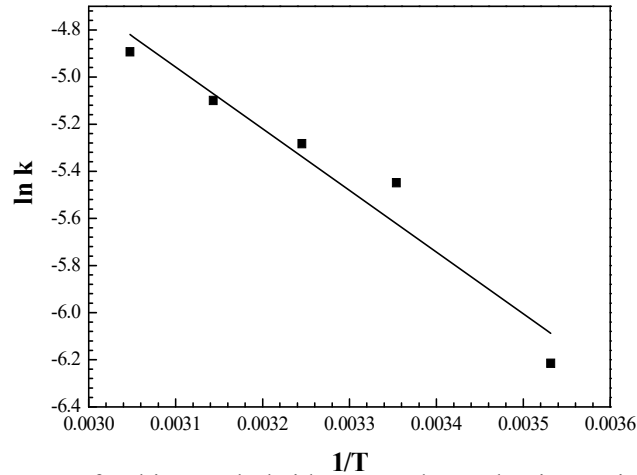
Hız sabiti ve sıcaklık arasındaki ilişki Arrhenius eşitliği ile şu şekilde ifade edilebilir:

$$k = Ae^{-Ea/RT} \quad (4.4)$$

Eşitlik 4.4’de, k hız sabiti, A üstel bir faktör, Ea aktivasyon enerjisi, R evrensel gaz sabiti ve T ise mutlak sıcaklıktır.

Eşitlik 4.4’ün düzenlenmesi sonucunda Eşitlik 4.5 oluşur.

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT} \quad (4.5)$$



Şekil 4.22. MO’ın fotokimyasal oksidasyonunda Arrhenius eğrisi

Şekil 4.22 'de NPA-SnO<sub>2</sub> elektrodu ile 10-55 ° C sıcaklıkta MO'nun fotokimyasal oksidasyonunda elde edilen ln k'ye karşı 1/T değerleri grafiğe geçirilerek doğrunun eğim'den aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Şekil 4.22 'de ln k ve 1/T arasında doğrusal ilişkiler gözlemlenerek, aktivasyon enerjisi (E<sub>a</sub>) 21,77 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. MO'nun fotokimyasal oksidasyonu için benzer aktivasyon enerji değerleri referanslarla bildirilmiştir (Luo ve ark, 2015; Zhou ve ark, 2015; Kim ve ark, 2016). Sonuçlar göstermektedir ki NPA-SnO<sub>2</sub> fotokatalizörü ile MO'nun fotokimyasal oksidasyonu için, bant aralığının termal aktivasyonla aşılmayacak kadar yüksek olmasından dolayı, ışık kaynağının elektron-hole çiftinin oluşmasında en önemli kaynak olduğunu göstermektedir (Bhattacharjee ve ark, 2015; Yuan ve ark, 2010).

Tepkime serbest enerji değişimi (ΔG), entalpi değişimi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS) gibi diğer termodinamik parametreler, aktivasyon enerjisi ve tepkime hız sabiti kullanılarak aşağıdaki verilen Eşitlikler (Eşitlik 4.6; 4.7; 4.8) yardımıyla hesaplanmıştır:

$$\Delta G = RT \times (23.76 + \ln T - \ln k) \quad (4.6)$$

$$\Delta H = E_a - RT \quad (4.7)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (4.8)$$

MO'nun fotokimyasal oksidasyonu için hesaplanan termodinamik parametreler Çizelge 4.1'de özetlenmiştir. ΔH'ın pozitif değerde olması tepkimenin endotermik olduğunu gösterir. ΔG'nin sıcaklıkla yükseldiği ve pozitif değerde olması, tepkimenin kendiliğinden olmadığını gösterir. Sıcaklık yükseldikçe ΔG'nin değeri artmasına sebep olan parametreler; tepkimenin ürünler yönünde ilerlemesi,



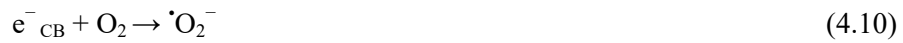
boyar maddenin fotokatalizör üzerindeki zayıf adsorpsiyonu eğilimi gibi etmenlerden kaynaklanabilir (Salamat ve ark, 2017).

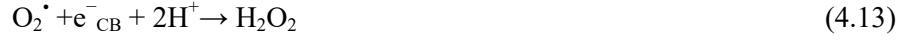
Çizelge 4.1. MO'nun fotokimyasal oksidasyonu için hesaplanan termodinamik parametreler

T (°C)	k (min <sup>-1</sup> )	Ea (kJ mol <sup>-1</sup> )	ΔG(kJ mol <sup>-1</sup> )	ΔH(kJ mol <sup>-1</sup> )	ΔS(kJ mol <sup>-1</sup> )
10	0,0020		83,854	19,07	- 0,228
25	0,0043	21,771	86,527	18,95	-0,226
35	0,0050		89,541	18,86	-0,227
45	0,0061		91,578	18,78	- 0,228
55	0,0075		93,977	18,70	-0,229

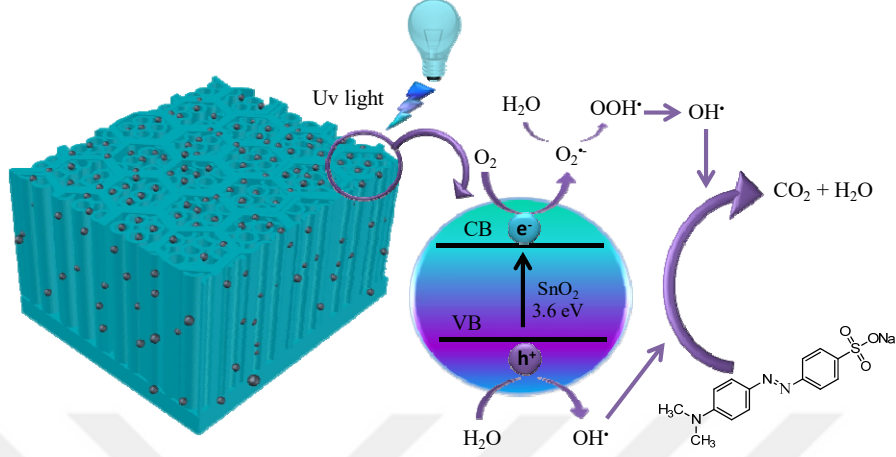
Çizelge 4.1'den görüldüğü gibi, ΔS'nin negatif değeri, potansiyel belirleyici iyonlar ile aktif yüzey türleri (H<sup>+</sup>/OH iyonları ve SnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) arasındaki etkileşimlerin katı/sıvı ara yüzünde daha az hidratize olduğunu göstermektedir (Salamat ve ark, 2017).

Literatürde belirlenmiş sonuçlara göre (Shanmugam ve ark., 2016); UV ışığı altında NPA-SnO<sub>2</sub> fotokatalizörü ile MO' ın fotokimyasal oksidasyon mekanizması eşitlikler (4.9) ve (4.18) yardımıyla önerilmiştir.





Genel fotokimyasal oksidasyon mekanizması şu şekilde ifade edilebilir; SnO<sub>2</sub> yarı iletkenin bant enerjisinden daha yüksek enerji fotonlarla uyarıldığında, SnO<sub>2</sub>'de kimyasal tepkimeleri başlatma kabiliyeti olan elektron-boşluk çiftlerinin oluşmasına neden olur. SnO<sub>2</sub> yarı iletkeni UV ışığı maruz bırakıldığında, kristal kafes yapısı içerisinde iletkenlik bandın'da (CB) elektron ( $e^-_{CB}$ ) ve değerlik bandın 'da (VB) pozitif yüklü boşluk ( $h^+_{VB}$ ) çiftleri oluşur (Eşitlik (4.9)). Daha sonra, adsorbe edilen oksijen ile tepkimeye giren elektronlar ( $e^-_{CB}$ ) ve hidroksil iyonları ile tepkimeye giren boşluklar ( $h^+_{VB}$ ), güçlü oksitleyici ajanlar olan süperoksit iyonları ve hidroksil radikallerini meydana getirir (Eşitlik (4.10-11)). Bundan başka, SnO<sub>2</sub>'deki pozitif yüklü boşluklar, H<sub>2</sub>O ile ayrışma tepkimesini izleyen oksijen atomları ile reaksiyona girer (Eşitlik (4.12-4.14)). Bu aktif türler ( $OH^\bullet$ ,  $h^+$  ve  $e^-$ ) boya molekülleri ile tepkimeye girerek boya molekülünün diğer renksiz moleküller veya CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'ya dönüşmesine neden olur (He ve ark, 2013). Genel mekanizma, Şekil 4.23'de şematik olarak gösterilmiştir.

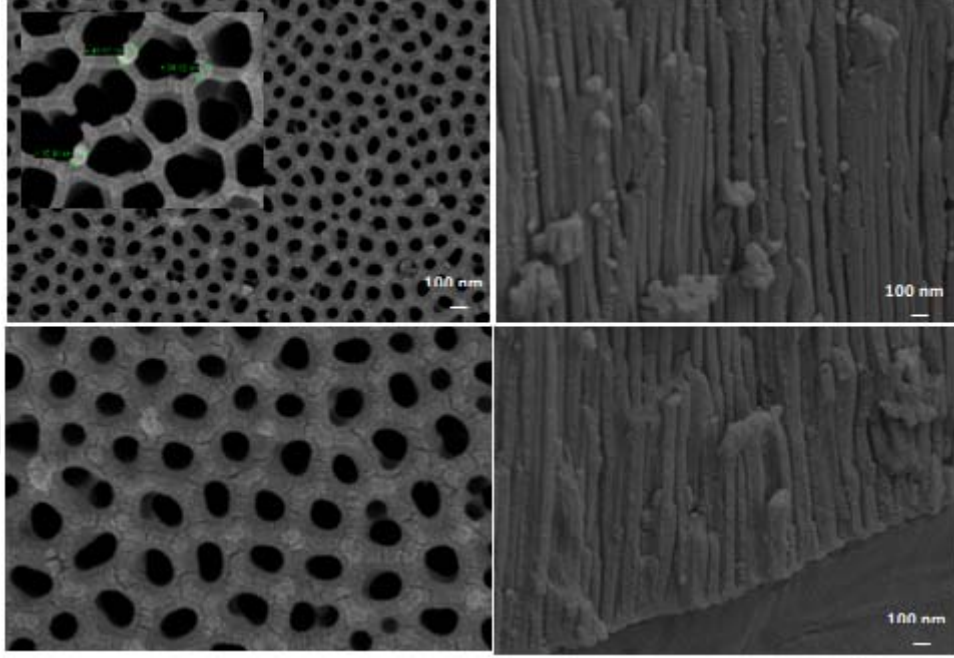


Şekil 4.23. NPA-SnO<sub>2</sub> fotokatalizörü ile MO'nun fotokimyasal oksidasyon mekanizması

#### 4.4. Sol-Jel Spin Kaplama Yöntemiyle NPA-InSnO<sub>2</sub> Sentezi ve Karakterizasyonu

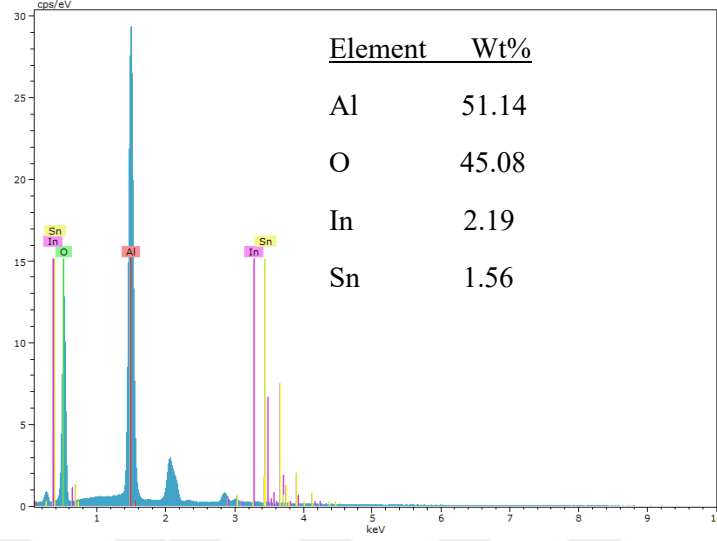
##### 4.4.1. NPA-InSnO<sub>2</sub> elektrodunun FE-SEM ve EDX Analizi

2S-anodizasyon yöntemiyle uygun koşullarda üretilen NPA elektrodu üzerine InSnO<sub>2</sub> sol-jel spin coating kaplama yöntemiyle katkılanmıştır.



Şekil 4.24. NPA-InSnO<sub>2</sub> elektrodunun FE-SEM görüntüleri

Şekil 4.24'de gösterilen NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizörüne ait FE-SEM görüntülerinde; katılan indiyum kalay oksidin altıgen hücrelerin duvarlarında mevcut olduğu ve nano partikül boyutunda olduğu gözlenmiştir. InSnO<sub>2</sub>'in ortalama partikül boyutu yaklaşık 38.7 nm olarak tespit edilmiştir. Ayrıca kesit görüntülerinden de hücre çeperlerinde ve nanokanalların içine InSnO<sub>2</sub>'in dağılmış olduğu görülmektedir.

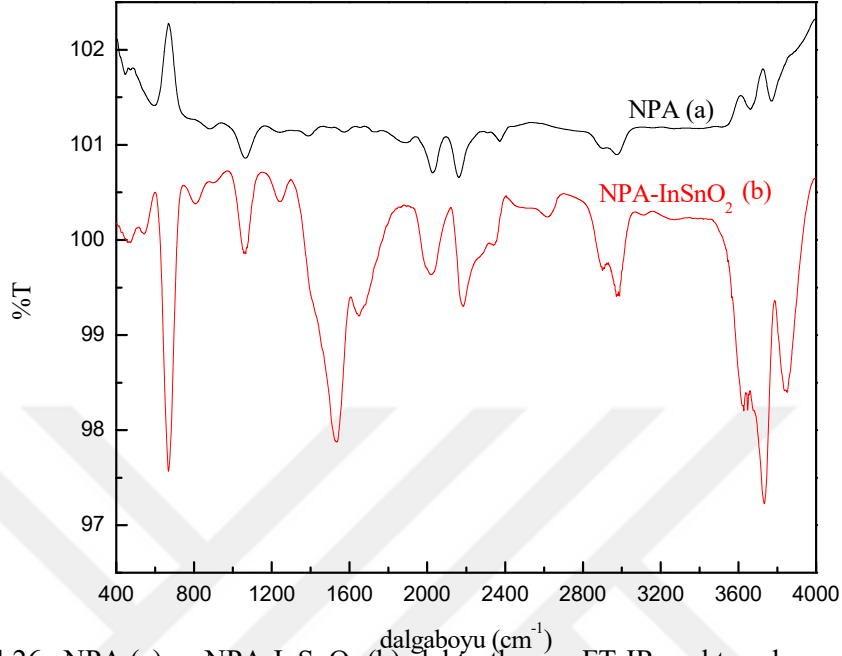


Şekil 4.25. NPA-InSnO<sub>2</sub> elektrodunun EDX spektrumları

Şekil 4.25' da NPA-InSnO<sub>2</sub> elektrodunun EDX spektrumlarından Al %51,14; O %45,08; In %2,19 ve Sn %1,56 olarak tespit edilmiştir.

#### 4.4.2. NPA-InSnO<sub>2</sub> elektrodunun FT-IR Karakterizasyonu

FTIR spektrumları ile NPA üzerinde katılan InSnO<sub>2</sub> yapısının doğrulanmıştır.



Şekil 4.26. NPA (a) ve NPA-InSnO<sub>2</sub> (b) elektrotlarının FT-IR spektrumları









Şekil 4.26 4000 ve 400 cm<sup>-1</sup> arasında kaydedilen NPA (a) ve NPA-InSnO<sub>2</sub> (b) elektrotlarının FT-IR spektrumlarını göstermektedir. 593-1060 cm<sup>-1</sup> bölgesindeki gözlenen bantlar, amorf nanoporöz alümina'nın yapısında bulunan Al-O bükülme titreşimlerine ve Al-OH sallanma modundaki moleküler H<sub>2</sub>O'ya atfedilebilir (Alem ve ark, 2017). NPA-InSnO<sub>2</sub> elektroduna ait spektrumda 1533, 3733 ve 670 cm<sup>-1</sup> karakteristik bantları O-In-O ve O-Sn-O bağlarının varlığına tekabül etmektedir (Silva ve ark, 2012).

#### 4.4.3. NPA-InSnO<sub>2</sub> elektrodunun Temas açısı ve Yüzey enerjisi

Bir yüzeyin ıslanabilirlik özelliği, su damlası ve yüzey arasında yapılan temas açısı ile karakterize edilir (Jung ve ark, 2006). Genellikle yüzey enerjilerinin belirlenmesi için katı yüzey üzerinde temas açısının ölçülmesi en pratik yol olduğu genellikle kabul edilir (Gindl ve ark, 2001). Islanabilirliğin kritik

yüzey enerji kavramı, düşük enerjili katı yüzeylerin sıvı veya solüsyonlarla göreceli ıslanabilirliklerinin karakterize edilebileceği bir parametreyi sağlar (Cebeci ve ark, 2004).

Çizelge 4.2. NPA ve NPA-InSnO<sub>2</sub> elektrotlarının Temas Açısı (°) ve Yüzey Enerjileri (y<sub>s</sub>)

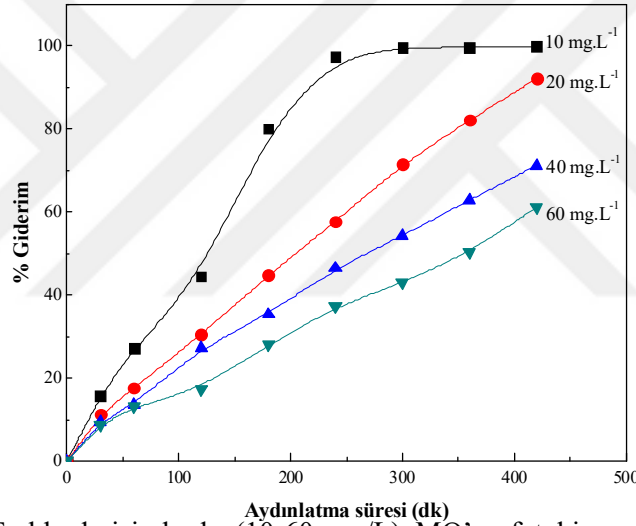
	NPA	NPA-InSnO <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> O		
EG		
DMSO		
Formamid		
Yüzey enerjisi (mN/m)	24,6	35,4

NPA ve NPA-InSnO<sub>2</sub> elektrotlarının Yüzey enerjileri ölçülen temas açılarından Zisman yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan sonuçlar Çizelge 4.2'de sunulmuştur. Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi, NPA'nın yüzey enerjisi 24,6 mN/m iken NPA-InSnO<sub>2</sub> elektrodunun yüzey enerjisi ise 35,4 mN/m olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, NPA-InSnO<sub>2</sub> elektrodunun yüzey enerjisi arttığını ve temas açısının azaldığını göstermiştir. Bunun nedeni şu şekilde açıklanabilir: Birincisi, yüzey enerjisindeki artış InSnO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin Nanoporöz hücre duvarlarına daha iyi tutunduğunu gösterir. İkincisi, fotokimyasal oksidasyonda fotokatalizörün temas açısının düşük değerde olması, boyar maddenin fotokatalizör üzerinde daha fazla adsorbe edilerek daha fazla bozunabileceği düşünülmektedir.

#### 4.5. NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizörü ile Metil Oranj'ın (MO) Fotokimyasal Oksidasyonu

##### 4.5.1. MO'ın Başlangıç Derişimi Etkisi

Atık sularda bulunan organik kirleticilerin derişimi, fotokimyasal oksidasyon tepkimelerinde en önemli parametlerden biri olarak rapor edilmiştir (Sivalingam ve ark, 2003). Başlangıç MO derişiminin fotokimyasal oksidasyon hızı üzerindeki etkisi 10-60 mg/L derişim aralığında araştırılmıştır. NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizörü ile farklı derişimlerde MO'ın fotokimyasal oksidasyon sonucu elde edilen % giderim değerleri Şekil 4.27'de gösterilmiştir.

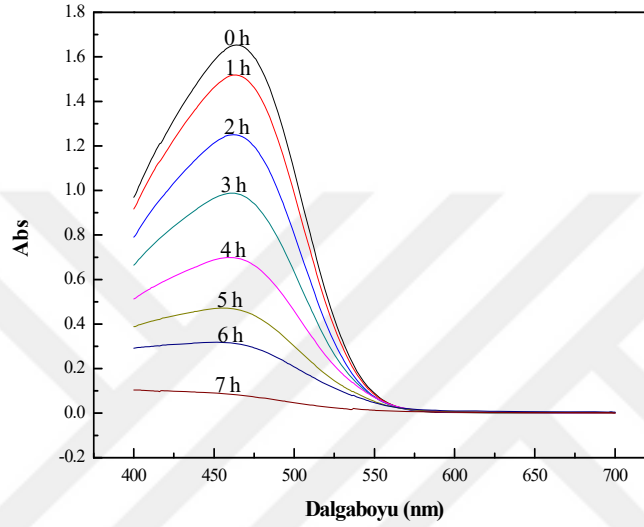


Şekil 4.27. Farklı derişimlerde (10-60 mg/L) MO'ın fotokimyasal oksidasyonu sonucu zamanla değişen % giderim değerleri

Şekil 4.27'den görüldüğü gibi, MO'ın fotokimyasal oksidasyon verimi, başlangıç MO derişimi 10'dan 60 mg/L'ye arttıkça % 99,89'dan % 61,16'ya düşmüştür. Bu davranışın sebebi; başlangıç MO derişimi arttıkça, daha fazla MO molekülünün fotokatalizörün yüzeyi üzerinde adsorbe edilmesidir. Böylece, hidroksil iyonlarının fotokatalizör yüzeyine ulaşımı engellenerek, MO'ın oksidasyonu için aktif bölge sayısı azalmaktadır (Behnajady ve ark, 2006). Bunun



dışında, MO derişimindeki artış ile birlikte fotonlar katalizör yüzeyine ulaşmadan önce yakalanarak, fotonların katalizör tarafından emilmesi azalır bu da fotokimyasal oksidasyon verimini azaltır. (Behnajady ve ark, 2006; Qamar ve ark, 2005).

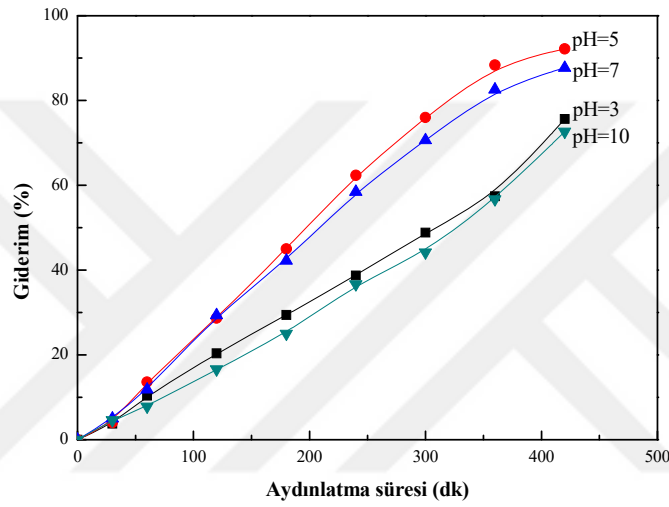


Şekil 4.28. 20 mg/L MO'nun 7 saat boyunca fotokimyasal oksidasyonu sonucu UV-vis absorpsiyon spektrumları

Şekil 4.28'de 7 saat boyunca UV ışığı altında farklı zaman aralıklarında NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizörü ile 20 mg/L MO'nun fotokimyasal oksidasyonu sonucu elde edilen UV-Vis absorpsiyon spektrumları verilmiştir. MO boyar maddesinin yapısında bulunan azo grubuna karşılık gelen (Zhang ve ark, 2016) 465 nm'deki pik şiddetinin büyüklüğü, artan aydınlatma süresi ile yavaş yavaş azaldığı görülmüştür. Üstelik, 465 nm'deki pik şiddeti MO molekülünün yapısında bulunan N=N bağının kırılmasına bağlı olarak 420 dakika sonra neredeyse kaybolmuştur (Wang ve ark, 2013)

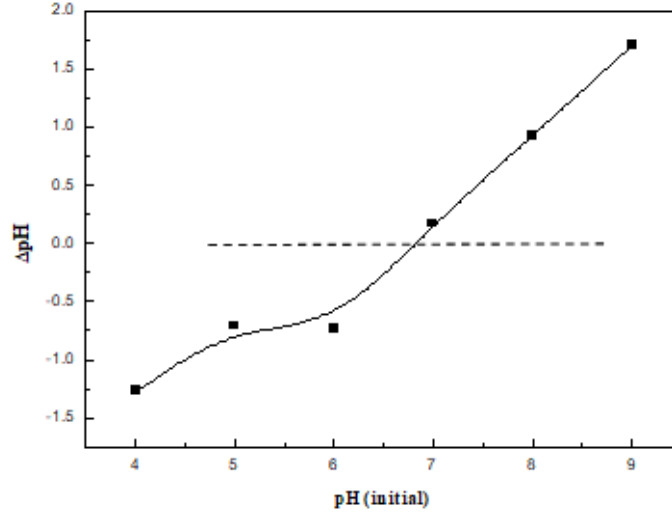
#### 4.5.2. Başlangıç pH Etkisi

Literatüre göre, çözelti pH'nın etkisi fotokimyasal oksidasyon sürecini oranını etkileyen faktörlerden biridir (Guetta ve ark, 2005; Gaya ve ark, 2008). NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizörü ile MO'nin fotokimyasal oksidasyonu üzerine başlangıç pH etkisi, pH 3-10 değerlerinde arasında incelenmiştir ve sonuçlar Şekil 4.29 'da gösterilmiştir.



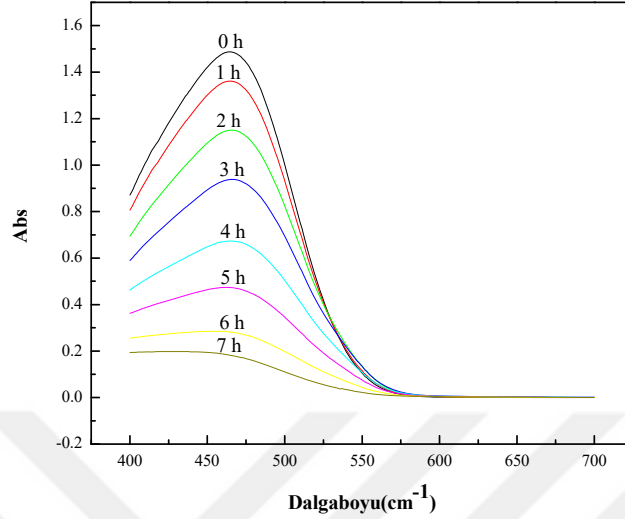
Şekil 4.29. Farklı pH (3-10) çözeltilerde MO'nin fotokimyasal oksidasyonu sonucu zamanla değişen % giderim değerleri

Şekil 4.29'dan NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizörünün en iyi fotokatalitik aktivitesinin, pH 5'te olduğu gözlemlenmiştir. Başlangıç pH etkisi, NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizörünün yüzey yükünün sıfır olduğu nokta modeli açıklanabilir.



Şekil 4.30. NPA-InSnO<sub>2</sub> elektrodunun pH<sub>zpc</sub> grafiği

Şekil 4.30 'den NPA-InSnO<sub>2</sub> için yüzey yükünün sıfır olduğu nokta (pH<sub>zpc</sub>) yaklaşık 7 olduğu tespit edilmiştir. SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün pH<sub>zpc</sub> değerlerinin sırasıyla 4-5,5; 7-8 ve 8-9 arasında olduğu rapor edilmiştir (Kosmulski, 2016; Gulicovski ve ark, 2008). pH'ın pH<sub>zpc</sub>'den daha düşük olması halinde fotokatalizörün yüzeyi pozitif olarak yüklenirken, yüksek olduğu zaman ise yüzey negatif yüklenmektedir. Pozitif yüklü bir yüzey, fotokimyasal oksidasyonda aktif merkez olarak düşünülen pozitif yüklü boşlukların oluşumunu artırmaktadır. Dolayısıyla bu aktif boşlukların, MO boyasının fotokimyasal oksidasyonunda verimin artmasına yol açmaktadır.

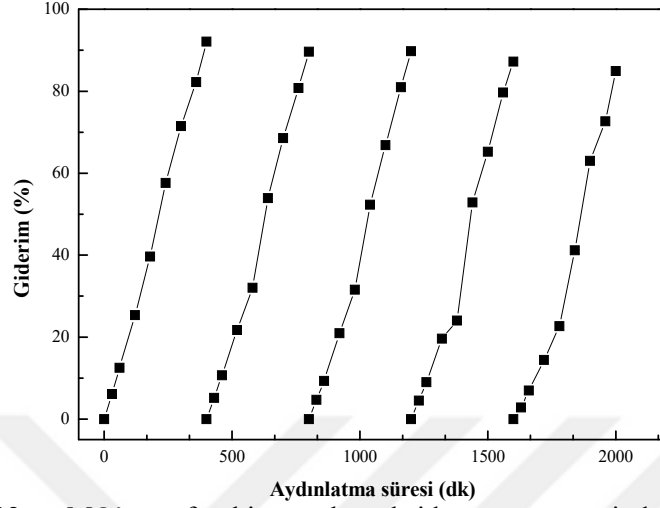


Şekil 4.31. pH 5’de 20 mg/L MO’ın 7 saat fotokimyasal oksidasyonu sonucu elde edilen UV-vis absorpsiyon spektrumları

Şekil 4.31’de pH 5’te NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizörü ile MO’ın 7 saat fotokimyasal oksidasyonu sonucu elde edilen UV-vis absorpsiyon spektrumlarını verilmiştir. Sıfırıncı saat’te MO boyar maddesine ait karakteristik spektrumun 465 nm’de bir pik verdiği görülmüştür. Aydınlatma süresi arttıkça absorbans spektrum şiddetlerinde azalmalar gözlenmiştir. Bu durum, zamanla MO boyasının fotokimyasal oksidasyona uğrayarak bozunduğunu göstermektedir.

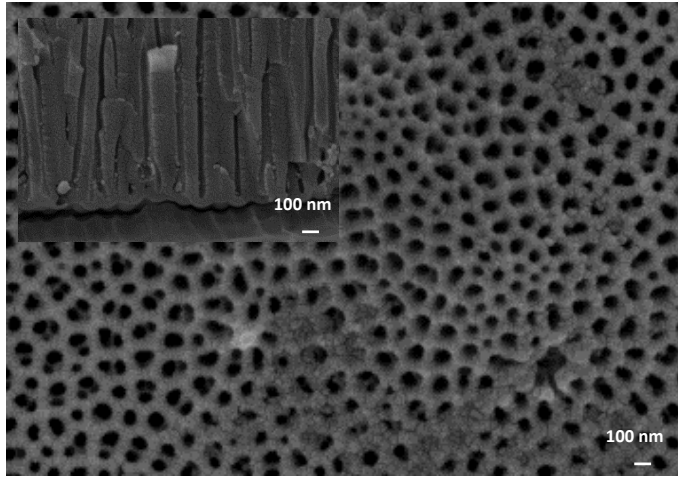
#### 4.5.3. Tekrar kullanılabilirlik testleri

NPA-InSnO<sub>2</sub> elektrotların stabilitesi ve yeniden kullanılabilirliğinin test edilmesi amacıyla 5 defa tekrar kullanıldıktan sonra araştırılmıştır. Her bir kullanım sonrası elektrotlar, de iyonize su ile yıkanmış ve aynı koşullar altında oksidasyon gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.32. MO'nun fotokimyasal oksidasyonu üzerinde NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizörünün stabilitesi

Şekil 4.32'te MO'nin fotokimyasal oksidasyonu için NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizörünün beş defa kullanım sonrası elde edilen % giderim sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlara göre, NPA-InSnO<sub>2</sub> elektrodunun organik kirleticilerin fotokimyasal oksidasyonu için mükemmel stabilite ve güvenilirlik sağladığını göstermektedir.

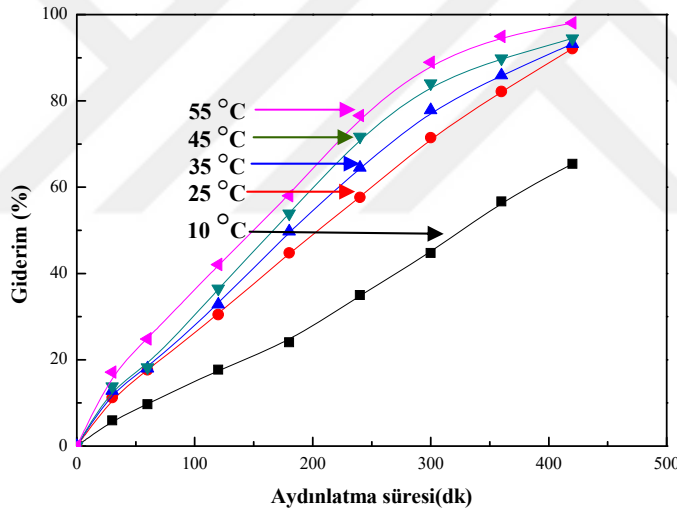


Şekil 4.33. MO'nin fotokimyasal oksidasyonunun beş kez tekrarından sonra NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizörünün FE-SEM görüntüleri

Ayrıca, Şekil 4.33'te verilen FE-SEM görüntülerinden, NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizörünün yüzey morfolojisinin fotokimyasal oksidasyonda beş döngü süresinden sonra değişmediğini tespit edilmiştir. Elde edilen sonuç, NPA-InSnO<sub>2</sub>'in organik kirleticilerden biri olan MO'ın oksidasyonu için iyi bir fotokatalizör olarak tekrar tekrar kullanılabilceğini göstermektedir.

#### 4.5.4. Sıcaklık Etkisi

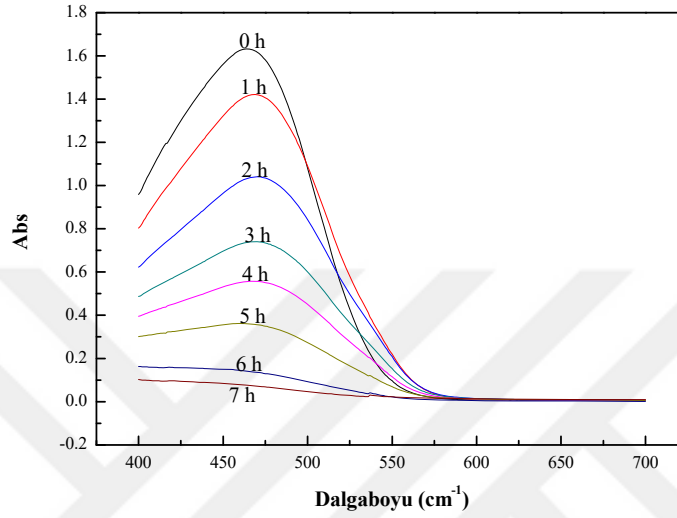
Sıcaklığın, boyar maddelerin fotokimyasal oksidasyonunu etkileyen önemli bir özellik olduğu kanıtlanmıştır (Behnajady ve ark, 2006). NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizörü ile MO'ın fotokimyasal oksidasyonu üzerinde sıcaklık etkisi, 10-55° C değerleri aralığında gerçekleştirilerek, sonuçlar Şekil 4.34'da verilmiştir.



Şekil 4.34. Farklı sıcaklık değerlerinde (10-55 °C) MO'ın fotokimyasal oksidasyonu sonucu zamanla değişen % giderim değerleri

Şekil 4.34 'da, MO'ın % giderim değerinin 10-55°C değerleri arasında sıcaklık artışı ile yükseldiği görülmektedir. MO boyar maddesinin % giderim değeri en yüksek 55° C değerinde % 98,03 olarak belirlenmiştir. Fotokimyasal oksidasyon tepkimelerinde sıcaklık arttıkça, % giderim veriminin arttığı bilinen bir

gerçektir. Yük taşıyıcıların hareketliliği, daha yüksek tepkime sıcaklıklarında artar ve bu da daha hızlı tepkime oranlarına yol açar (Al-Hamdi ve ark, 2017 ).

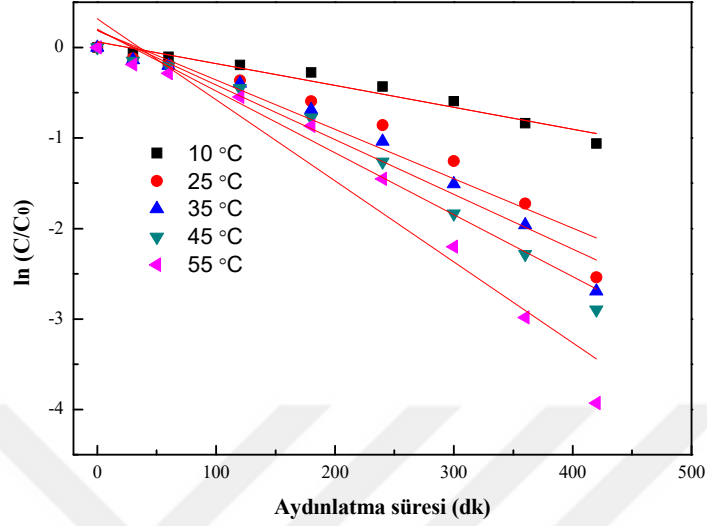


Şekil 4.35. Farklı sıcaklık değerlerinde (10-55 °C) MO'nun 7 saat fotokimyasal oksidasyonu sonucu elde edilen UV-vis absorpsiyon spektrumları

Şekil 4.35, 7 saat boyunca 55 ° C'de NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizörü varlığında MO'nun fotokimyasal oksidasyonu sonucu UV-vis spektrumlarını göstermektedir. Sonuçlardan, MO molekülünün azo grubunun yapısına karşılık gelen 465 nm'deki absorpsiyon pik şiddetinin, ışığa maruz kalma süresindeki artışla birlikte aşamalar halinde azaldığını ve 7 saat sonra neredeyse kaybolduğunu göstermektedir.

#### 4.5.5. Kinetik analiz, termodinamik parametreler ve mekanizma

Birçok araştırmalara göre, organik kirleticilerin fotokimyasal oksidasyon tepkimesi, sözde birinci dereceden bir kinetik model ile uyumaktadır (Binaeian ve ark, 2016; Muthirulan ve ark, 2014; Li ve ark, 2012)

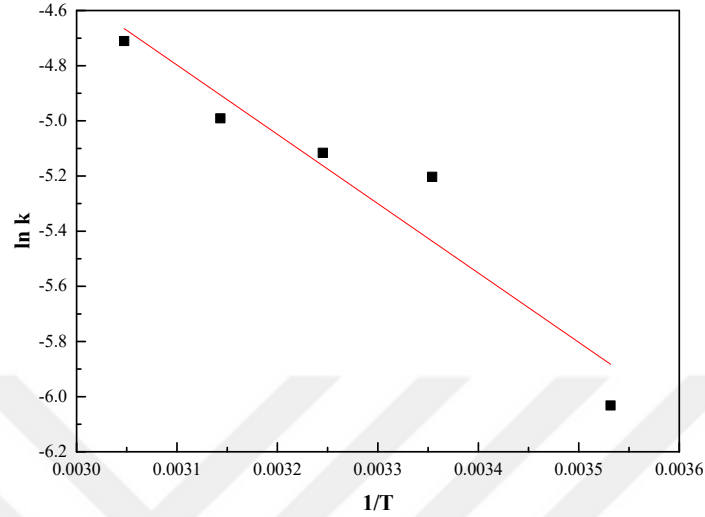


Şekil 4.36. Farklı sıcaklık değerlerinde (10-55 °C) 20 mg.L<sup>-1</sup> MO'nun fotokimyasal oksidasyonunda psödo-birinci dereceden tepkimesinin kinetiği

Şekil 4.36'de Farklı sıcaklıklarda (10-55 °C) NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizörü ile MO'nun fotokimyasal oksidasyonunda Eşitlik 4.3 yardımıyla aydınlanma süresine karşı ln (C/C<sub>0</sub>) verileri grafiğe geçirilerek verilmiştir. Elde edilen doğrulardan belirlenen eğim ile tepkime hız sabitleri hesaplanarak Çizelge 4.3'de gösterilmiştir. Çizelge 4.3'de görüldüğü gibi, sıcaklık değeri 10 °C'den 55 °C'ye yükseldikçe, tepkime hız sabiti 0,0024 dk<sup>-1</sup>'den 0,0090 dk<sup>-1</sup>'a artmıştır. Sonuç olarak, artan sıcaklık ile tepkime hız sabiti artmıştır.

Tepkime hız sabiti ve sıcaklık arasındaki ilişkiyi veren Eşitlik 4.5 yardımıyla 10-55 ° C aralığında elde edilen ln k'ye karşı 1/T değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 4.37'te verilmiştir.





Şekil 4.37. MO'nun fotokimyasal oksidasyonunda Arrhenius eğrisi

Doğru eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) 20,89 kJ/mol olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.3). Bu değer literatürde MO'nun fotokimyasal oksidasyonunda rapor edilen  $E_a$  değeri ile uyumludur. Olağan sıcaklık tepkimelerinde aktivasyon enerjisi genellikle 60-250 kJ/mol (Chen ve ark, 2007) arasında olduğu için, MO boyar maddesinin NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizörü ile fotokimyasal oksidasyonun düşük aktivasyon enerjisi gerektirdiğini göstermektedir.

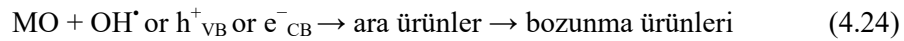
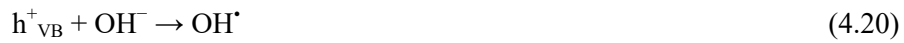
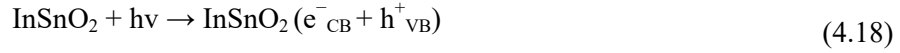
MO'nun fotokimyasal oksidasyonun termodinamiğini incelenmesi için, tepkime serbest enerji değişimi ( $\Delta G$ ), entalpi değişimi ( $\Delta H$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S$ ) dahil olmak üzere termodinamik parametreler Eşitlikler (Eşitlik 4.6; 4.7; 4.8) yardımıyla hesaplanmıştır ve sonuçlar Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. MO'nun fotokimyasal oksidasyonu için hesaplanan termodinamik parametreler

T (°C)	k (min <sup>-1</sup> )	Ea (kJ mol <sup>-1</sup> )	ΔG(kJ mol <sup>-1</sup> )	ΔH(kJ mol <sup>-1</sup> )	-ΔS(kJ mol <sup>-1</sup> )
10	0,0024		83,425	18,538	0,229
25	0,0055	20,893	85,917	18,414	0,226
35	0,0060		88,660	18,331	0,228
45	0,0068		91,291	18,247	0,229
55	0,0090		93,480	18,164	0,229

Çizelge 4.3'de verilen termodinamik parametreler incelendiğinde; ΔH'ın pozitif değerde olduğu belirlenerek endotermik tepki işaret etmektedir. ΔG'nin pozitif değerde bulunması, tepkimenin kendiliğinden olmadığını göstermektedir. ΔS'nin negatif değerde tespit edilmesi ise oluşan kompleksin reaktantlardan daha düzenli olması ile ilişkilidir (Mohsin ve ark, 2013).

UV ışığı altında NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizörü ile MO'nun fotokimyasal oksidasyonu için tepkime mekanizması aşağıdaki verilen eşitlikler yardımıyla açıklanmıştır.



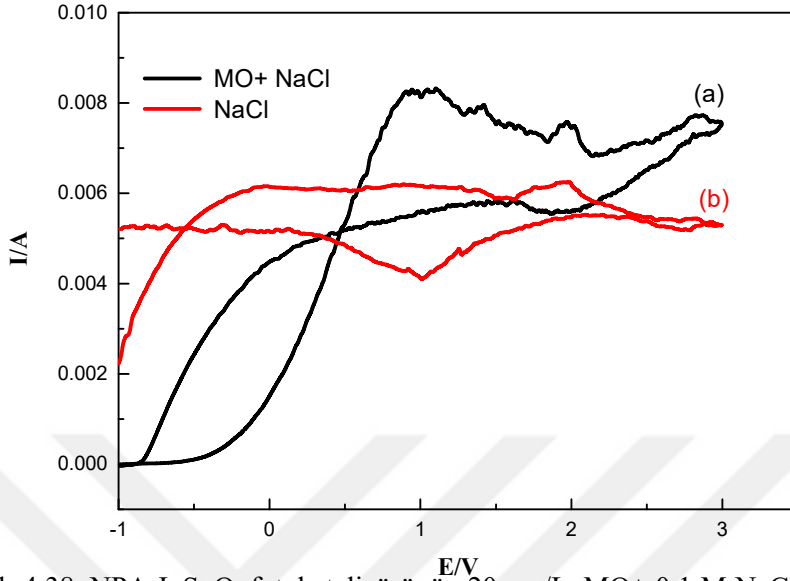
InSnO<sub>2</sub> yarı iletkeninin bant boşluğu enerjisinden daha fazla enerjiye sahip ışık kaynağına maruz bırakıldığında, elektronlar değerlik bandından (VB) iletkenlik bandına (CB) geçerler ve değerlik bandında pozitif yüklü boşluklar oluşur. Böylece fotokatalizörün değerlik bandı ile iletkenlik bandında pozitif yüklü boşluk (h<sup>+</sup>) ve elektron (e<sup>-</sup>) çifti oluşur. (Eşitlik (4.18)). Bu e<sup>-</sup> ve h<sup>+</sup> çiftleri fotokatalizör yüzeyine göç ederek yüksek oranda aktif radikaller oluşturur (Eşitlik (4.19-4.21)) (Al-Hamdi ve ark, 2017).

Eşitlik 4.21’de gösterildiği gibi pozitif yüklü boşluk (h<sup>+</sup>) ile H<sub>2</sub>O tepkimeye girerek OH• radikallerini oluştururken, e<sup>-</sup> ise çözünmüş oksijen ile tepkimesi sonucu peroksit radikal anyonlarını oluşturur (Eşitlik (4.22)). Bu aktif türler ((OH • ve e-) veya boşluk (h<sup>+</sup>)) MO molekülleri ile tepkimeye girerek ara ürünler oluştururlar ve aydınlatma süresi arttıkça, yavaş yavaş H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> gibi moleküllere dönüşümleri gerçekleşir (Zhang ve ark, 2016).

#### 4.6. Metil Oranj’ın (MO) Elektrokimyasal Oksidasyonu

##### 4.6.1. Dönüşümlü voltamogramları

NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizörünün metil oranj (MO)’ın elektrokimyasal oksidasyonunda uygulanması gereken potansiyel değerinin tespit edilmesi amacıyla dönüşümlü voltametri yöntemiyle 20 mg/L MO+ 0,1 M NaCl (a) ve 0,1 M NaCl (b) içerisinde dönüşümlü voltamogramları elde edilerek Şekil 4.38’de verilmiştir.

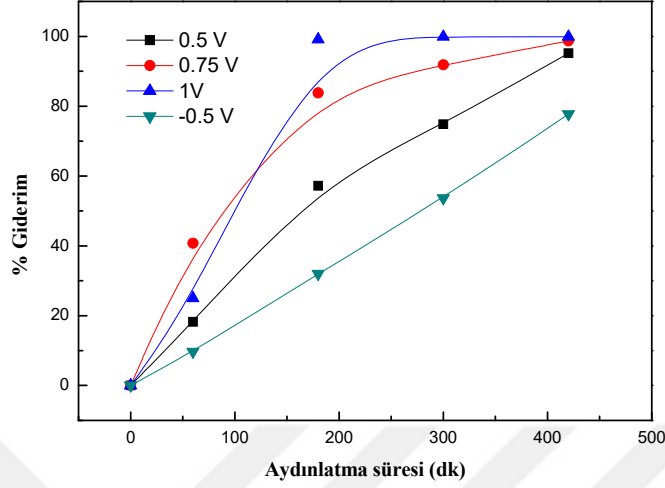


Şekil 4.38. NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizörünün 20 mg/L MO+ 0,1 M NaCl (a) ve 0,1 M NaCl (b) içerisindeki dönüşümlü voltamogramları

Şekil 4.38 incelendiğinde; NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizörünün 20 mg/L MO+ 0,1 M NaCl içerisindeki voltamogramında yaklaşık 0,8 V civarında oksidasyon piki gözlenmiştir. 0,1 M NaCl içerisinde elde edilen voltamogramda ise aynı potansiyelde oksidasyon pikinin olmadığı tespit edilmiştir. Bu durum NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizörü ile MO'nun yaklaşık 0,5-1 V aralığında oksidasyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Bu yüzden MO'nun elektrokimyasal oksidasyonunda uygulanacak potansiyel değeri -0,5 ile 1 V olarak belirlenmiştir.

#### 4.6.2. Uygun potansiyelin belirlenmesi

NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizörünü ile 420 dakika boyunca UV ışığı altında, MO'nun elektrokimyasal oksidasyonu farklı potansiyeller (-0,5 ile 1 V aralığı) uygulanarak her 60 dakika aralıklarla çekilen numunelerdeki MO derişim değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 4.39'de verilmiştir.

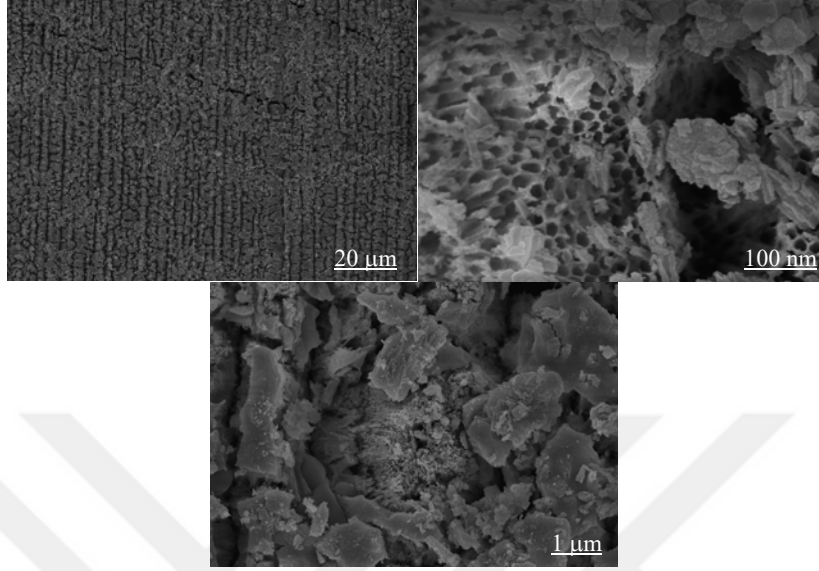


Şekil 4.39. Farklı potansiyelerde (-0,5-1 V) 20 mg/L MO+ 0,1 M NaCl çözeltisinde MO'nun elektrokimyasal oksidasyonu sonucunda zamanla değişen % giderim değerleri

Şekil 4.39 incelendiğinde -0,5 V'dan 1 V'a doğru uygulanan potansiyel arttıkça elektrokimyasal oksidasyon giderimi % 80 'den %99'a yükselmiştir. Ancak potansiyel artışıyla birlikte elektrotun tahrip olduğu ve yüzeyinde tortular oluştuğu gözlemlenmiştir. 0,5 V'da diğer uygulanan potansiyellere elektrot daha az tahrip olmaktadır. Bu yüzden MO'nun elektrokimyasal oksidasyon işleminde en uygun potansiyel değeri 0,5 V olarak seçilmiştir.

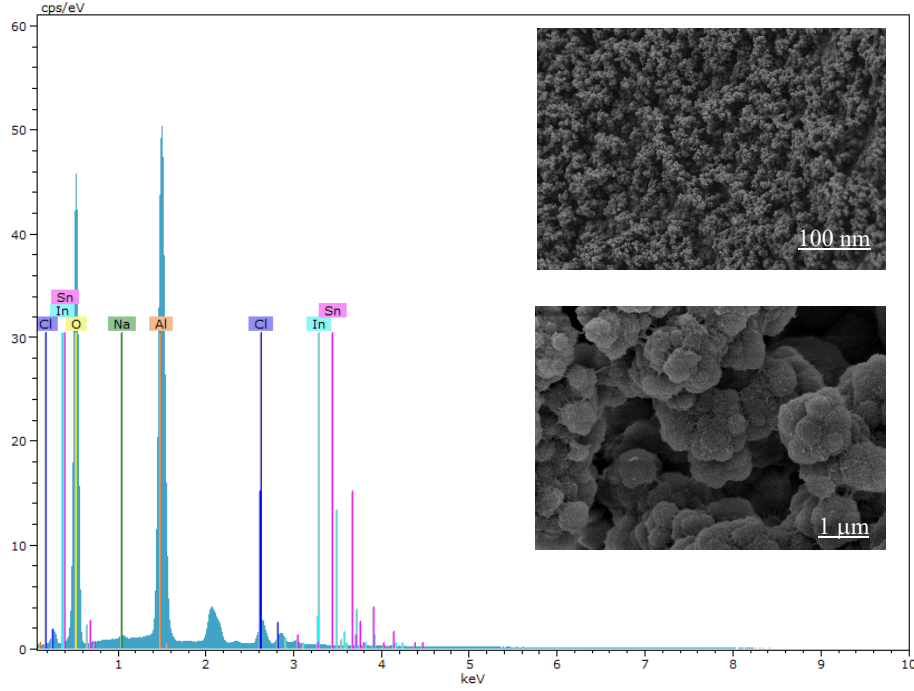
#### 4.6.3. Elektrokimyasal oksidasyon sonrası FE-SEM ve EDX analizi

MO'nun elektrokimyasal oksidasyonu sonra NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizörünün FE-SEM görüntüleri şekil 4.40'da verilmiştir. FE-SEM görüntülerinden elektrokimyasal oksidasyon sonucunda NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizör yüzeyinin tahrip olmaya başlayarak, çözüldüğü gözlemlenmiştir.



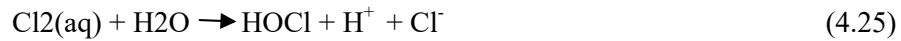
Şekil 4.40. 0,5 V potansiyel değerinde 20 mg/L MO+ 0,1 M NaCl çözeltisinde elektrokimyasal oksidasyon sonucunda NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizörünün FE-SEM görüntüleri

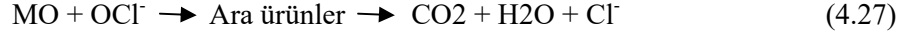
Ayrıca, elektrot yüzeyinde gri renkte tortuların varlığı tespit edilmiştir. Bu tortuların FE-SEM ve EDX analizi şekil 4.41’te verilmiştir. En uygun potansiyelde (0,5 V’da) elektrodun üzerindeki tortu ile ilgili gerekli karakterizasyon analizleri yapıp Şekil 4.41’de verilmiştir.



Şekil 4.41. 0,5 V potansiyel değerinde 20 mg/L MO+ 0,1 M NaCl çözeltisinde MO'nun elektrokimyasal oksidasyonu sonucunda NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizörü üzerindeki tortunun EDX, FE-SEM görüntüleri

Şekil 4.41'den EDX görüntülerinden görüldüğü gibi NPA-InSnO<sub>2</sub> elektrodu üzerindeki tortunun kaynağı şöyle açıklanabilir. Elektrolit ortamından kaynaklı Cl<sup>-</sup> iyonları 4.24 no'lu tepkimede gösterildiği gibi yükseltgenerek Cl<sub>2</sub>(g) dönüşür. Daha sonra oluşan bu Cl<sub>2</sub>(g) 4.25 no'lu tepkimede verildiği gibi H<sub>2</sub>O ile tepkimeye girer ve zincirleme gerçekleşen tepkimeler (4.26 ve 4.27) sonucunda kalan Cl<sup>-</sup> iyonları elektrot yüzeyinde birikir (Rao ve ark, 2014). Ayrıca FE-SEM görüntülerinden de Cl<sup>-</sup> iyonlarının varlığı görülebilmektedir.





Sonuç olarak, NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizörünü kullanılarak 420 dk boyunca UV ışığı altında, MO'nun elektrokimyasal oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal oksidasyon işleminde en uygun potansiyel 0,5 V olarak seçilmiştir







**5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER**

Yapılan çalışmalar sonucunda aşağıdaki sonuç ve önerilere ulaşılmıştır.

1. Bu çalışmada, ideal altıgen yapıda dizilmiş Nanoporöz Alüminayı (NPA) elde etmek için en uygun anodizasyon koşulları araştırılmıştır. İki adımlı anodizasyon tekniği ile A ve B elektrolitlerinde 50 V'da farklı anodizasyon zamanlarında (1-8 h) alüminyum elektrotların yüzeyinde sıkı istiflenmiş altıgen hücre dizilime sahip nanoporöz alümina yapıları elde edilmiştir. Elde bulgular, en uygun anodizasyon koşulunun A elektrolitinde (0.3 M  $H_2C_2O_4$ ) 4 saat anodizasyon süresinde gerçekleştiğini göstermiştir. FE-SEM görüntülerinden A elektrolitinde elde edilen NPA'nın gözenek boyutu 97 nm ve oksit tabaka kalınlığı 33  $\mu m$  olarak tespit edilmiştir. B elektrolitin (0.3 M  $H_2C_2O_4$ +1:1 Etilen Glikol:H<sub>2</sub>O (v/v)) içerisinde daha küçük çaplı ve daha kısa tabaka kalınlığına sahip NPA'nın oluştuğu belirlenmiştir. Bu sonuç, B elektrolitinde oluşan oksit tabakanın kimyasal çözünme hızı etilen glikol varlığından dolayı A elektrolitine göre daha yavaş olması sebebiyle açıklanmıştır. BET yüzey alanı ölçüm sonuçları anodizasyon süresinin artmasıyla ortalama gözenek çapı ve oksit tabakası kalınlığındaki doğrusal artışların gözlenmesi BET yüzey alanındaki artış ile tespit edilmiştir. DTA – TGA ve mikro sertlik sonuçları, B elektrolit içinde elde edilen NPA yapılarının en yüksek sertliğe sahip olduğunu ve diğer yapılar arasında iyi termal kararlılık sergilediğini göstermiştir.
2. İki adımlı anodizasyon tekniği ile en uygun koşullarda üretilen NPA elektrodu iki fotokatalizör (NPA-SnO<sub>2</sub> ve NPA-InSnO<sub>2</sub>) hazırlanmasında alt tabanlı olarak kullanılmıştır. Hazırlanan bu fotokatalizörlerin MO'ın fotokimyasal oksidasyonunda üzerindeki etkisi değişik parametreler izlenerek araştırılmıştır.

3. İki adımlı anodizasyon tekniği ile en uygun koşullarda üretilen NPA elektrodu sol-jel tekniği ile SnO<sub>2</sub> kaplanarak hazırlanan NPA-SnO<sub>2</sub> fotokatalizörünün karakterizasyonunda FE-SEM, EDX, XRD, FT-IR ve temas açısı ölçüm yöntemleri kullanılmıştır. FE-SEM (yüzey ve kesit) görüntülerinde NPA yapısında gözenek ve hücre kanalları çeperlerinde SnO<sub>2</sub>'in nanopartiküllerin katkılı olduğu ve ortalama çapının 44 nm olduğu tespit edilmiştir. EDX analizi NPA-SnO<sub>2</sub> fotokatalizöründe % Sn'nin oranının 12.56 olduğunu göstererek SnO<sub>2</sub>'nin varlığını desteklemiştir. NPA üzerine SnO<sub>2</sub> kaplanması sonucu elde edilen fotokatalizöre ait XRD sonuçlarında;  $2\theta = 26.69^\circ, 33.82^\circ, 51.77^\circ$  ve  $65.03^\circ$ 'teki gözlenen piklerin (110), (101), (211), (301) kasiterit SnO<sub>2</sub> düzlemlerine karşılık geldiği tespit edilmiştir. Temas açılarından SnO<sub>2</sub>'nin katkılanması ile NPA yüzeyinin hidrofilitesinin arttığı tespit edilmiştir. Böylece fotokatalizörün gözenekli ve hidrofilik yüzeye sahip olması, elektrolit ve elektrot malzemesi arasında daha fazla etkileşim sağlayarak, fotokimyasal tepkimenin verimini artırdığına işaret etmektedir. FT-IR analizi sonucu alınan spektrumlarında 486 ve 668 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pikler Sn-O-Sn ve Sn-O bağlarına ait gerilme titreşimlerine atfedilmiştir.
4. Hazırlanan fotokatalizörlerden biri olan NPA-SnO<sub>2</sub> elektrodu ile MO'nun fotokimyasal oksidasyonu UV ışığı altında incelenmiştir. Başlangıç boya derişimi, pH, sıcaklık ve tekrar kullanılabilirlik gibi parametrelerin fotokimyasal oksidasyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan, başlangıç boya derişiminin, MO'nun fotokimyasal oksidasyonu için önemli bir parametre olduğunu göstermiştir. Optimum çalışma koşulları: başlangıç derişimi 20 mg L<sup>-1</sup>, başlangıç pH 7.0 ve sıcaklık değeri 55 ° C olarak seçilmiştir. Ayrıca tekrarlanabilirlik testleri NPA-SnO<sub>2</sub> fotokatalizörünün kararlı ve dayanımı yüksek özelliğe sahip olduğunu kanıtlamıştır. Kinetik analiz NPA-SnO<sub>2</sub> ile MO'nun fotokimyasal oksidasyonunun psödo-birinci dereceden tepkime modeline uyduğunu

göstermiştir. Tepkime hız sabitinin artan sıcaklıkla arttığı saptanmıştır. Aktivasyon enerjisi 21,77 kJ / mol olarak bulunması; NPA-SnO<sub>2</sub> fotokatalizörü ile MO'nun fotokimyasal oksidasyonunda bant aralığının sıcaklık etkisiyle aşılmayacak kadar yüksek olduğunu, bu yüzden ışık kaynağının elektron-hole çiftinin oluşmasında en önemli kaynak olduğu ile açıklanabilir. Termodinamik hesaplamalar sonucunda  $\Delta H$  ve  $\Delta G$ 'nin değerlerinin pozitif ve  $\Delta S$ 'nin negatif değerde olduğu bulunmuştur.  $\Delta H$ 'ın pozitif değerde olması tepkimenin endotermik olduğunu,  $\Delta G$ 'nin pozitif değerde olması, tepkimenin kendiliğinden olmadığını göstermektedir.  $\Delta S$ 'nin negatif değeri ise katı/sıvı ara yüzünde etkileşimlerin daha az hidratize olduğuna işaret eder. Fotokimyasal oksidasyon mekanizması göz önüne alındığında, NPA-SnO<sub>2</sub> fotokatalizörü yüzeyindeki hidroksil gruplarının UV ışığı altında kolaylıkla hidroksil radikallerine dönüştüğü ve MO boyar maddesinin oksidasyonunu önemli ölçüde artırdığı söylenebilir. Tüm bu bulgular; NPA-SnO<sub>2</sub> fotokatalizörünün, suda bulunan organik kirleticinin fotokimyasal bozunumu için düşük maliyetli, kolayca hazırlanan ve en önemlisi çevreye dost yeni bir fotokatalizör olabileceğini göstermiştir.

5. En uygun koşullarda iki adımlı anodizasyon yöntemi ile üretilen NPA elektrodu sol-gel spin kaplama tekniği ile InSnO<sub>2</sub> kaplanmıştır. Elde edilen NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizörü FE-SEM, EDX, XRD, FT-IR ve temas açısı ölçüm yöntemleri ile karakterize edilmiştir. FE-SEM görüntüleri NPA-InSnO<sub>2</sub> elektrodunda düzenli altıgen hücre çeperlerinde ve hücre kanallarında katılan InSnO<sub>2</sub> varlığını tespit edilmiştir ve InSnO<sub>2</sub> nanopartiküllerin ortalama çapı yaklaşık 38.7 nm olarak saptanmıştır. Ayrıca NPA üzerine katılan InSnO<sub>2</sub> varlığının kanıtlanması için alınan EDX spektrumları sonucunda In %2.19, Sn %1.56 olarak bulunmuştur. FT-IR spektrumlarında 1533, 3733 ve 670 cm<sup>-1</sup> karakteristik bantları O-In-

O ve O-Sn-O bantlarının oluştuğunu göstermektedir. NPA'ya kıyasla NPA-InSnO<sub>2</sub> elektrodunun yüzey enerjisinin artması temas açısının azalarak MO'in fotokatalizör üzerinde daha fazla adsorbe edilip daha fazla bozunabileceği düşünülmektedir.

6. Hazırlanan fotokatalizörlerden bir diğeri olan NPA-InSnO<sub>2</sub> elektrodu kullanılarak MO'nun fotokimyasal oksidasyonu UV ışığı altında gerçekleştirilmiştir. Değişik parametreler izlenmesi sonucu NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizörü ile MO'in fotokimyasal oksidasyonunda en uygun ortam; başlangıç derişimi 20 mg L<sup>-1</sup>, başlangıç pH 5.0 ve sıcaklık değeri 55 ° C olarak belirlenmiştir. Bunun dışında, tekrarlanabilirlik testleri, NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizörünün UV ışığı altında atık suda bulunan organik kirleticilerin oksidasyonu için pratik bir fotokatalizör olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Kinetik analiz sonucu psödo-birinci dereceden tepkime modeline uyduğu saptanmıştır. Tepkime hız sabitinin yükselen sıcaklıkla birlikte arttığı gözlenmiştir. Termodinamik çalışmalar 10-55 °C sıcaklık değerleri arasında gerçekleştirilerek elde edilen veriler ışığında aşağıda verilen termodinamik parametreler belirlenmiştir. Hesaplanan sonuçlara göre; ΔG'nin pozitif değere olduğu belirlenerek tepkimenin istemsiz olduğunu göstermiştir. ΔH'nin pozitif değerde bulunması ise endotermik tepkimenin olduğuna işarettir. ΔS negatif değerde bulunması bozunma ürünlerinin düzensizliğinin azaldığına kanıttır. Tüm elde edilen sonuçlar ışığında, düşük maliyetli, kolay sentez ile hazırlanan NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizörünün organik kirletici içeren endüstriyel atık suların fotokimyasal oksidasyonunda yüksek verim ve hassasiyet gibi özelliklere sahip olarak uygun bir fotokatalizör olduğunu söylenebilir.
7. NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizörü ile MO boyar maddesinin elektrokimyasal oksidasyonunda uygulanacak potansiyel değerinin tespit edilmesi amacıyla 20 mg/L MO+ 0,1 M NaCl ve 0,1 M NaCl içerisinde dönüşümlü

voltamogramlar elde edilmiştir. Uygulanması gereken potansiyel değeri - 0,5 ile 1 V olarak belirlenmiştir. 0,5 V'dan 1 V'a doğru uygulanan potansiyel arttıkça elektrokimyasal oksidasyon giderimi % 80 'den %99'a yükseldiği, fakat kullanılan fotokatalizörlerin tahrip olduğu görülmüştür. Elektrot yüzeyinde biriken tortuların EDX analizi sonucunda elektrolit ortamından kaynaklı Cl<sup>-</sup> iyonlarından olabileceği düşünülmüştür. Ayrıca, FE-SEM sonuçları da bulguları desteklemiştir. 0,5 V'da diğer uygulanan potansiyellere elektrot daha az tahrip olduğu için MO'nun elektrokimyasal oksidasyon işleminde en uygun potansiyel değeri 0,5 V olarak seçilmiştir.

8. Deneysel çalışmalardan fotokimyasal oksidasyon yönteminin elektrokimyasal oksidasyon yöntemine kıyasla daha etkili ve daha maliyetli bir arıtım yöntemi olduğu anlaşılmaktadır. Fotokimyasal oksidasyon yönteminde hem elektrot stabilitesi korunmakta hem de elektrik enerjisinden tasarruf gerçekleştirilerek ekonomik olarak kazanç sağlanmaktadır.
9. Bu tez kapsamında elde edilen deneysel sonuçlar, hazırlanan NPA-SnO<sub>2</sub> ve NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizörlerinin organik kirleticilerin fotokimyasal ve elektrokimyasal oksidasyonunda başarılı olduğunu göstermiştir. Düşük maliyet'te ve kolayca üretilen nanoporöz alümina alt tabanlıklarla SnO<sub>2</sub> ve InSnO<sub>2</sub> yarı iletkenlerin kaplanması daha etkili yüzey alanı sağlanmıştır. NPA-SnO<sub>2</sub> ve NPA-InSnO<sub>2</sub> fotokatalizörlerinin bu alanda gerçekleştirilecek başarılı çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir. Böylece uygun malzeme üretimi gerçekleştirilmesi neticesinde atıksu arıtım teknolojisinin önümüzdeki yıllarda önem kazanacağı ve yeni ufuklar açacağını düşünülmektedir.



## KAYNAKLAR

- Abbasi, S., Hasanpour, M., 2017. The effect of pH on the photocatalytic degradation of methyl orange using decorated ZnO nanoparticles with SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *J. Mater. Sci. Mater. Electron*, 28: 1307-1314.
- Alam, M.J., Cameron, D.C., 2002. Investigation of annealing effects on sol-gel deposited indium tin oxide thin films in different atmospheres. *Thin Solid Films*, 420: 76-82.
- Alem, M., Tarlani, A., Aghabozorg, H.R., 2017. Synthesis of nanostructured alumina with ultrahigh pore volume for pH-dependent release of curcumin. *RSC Adv*, 7: 38935.
- Al-Hamdi, A.M., Rinner, U., Sillanpaa, M., 2017. Tin dioxide as a photocatalyst for water treatment: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 107: 190-205.
- Almquist, C.B., Biswas, P., 2002. Role of Synthesis Method and Particle Size of Nanostructured TiO<sub>2</sub> on Its Photoactivity. *Journal of Catalysis*, 212: 145-156.
- Al-Qaradawi, S., Salman, S.R., 2002. Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound. *J. Photoch. Photobio*, 148: 161-168.
- Andrade, L.S., Augusto, L., Ruotolo, M., 2007. On the performance of Fe and Fe, F doped Ti- Pt/PbO<sub>2</sub> electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater. *Chemosphere*, 66: 2035-2043.
- Ateş, S., Baran, E., Yazıcı, B., 2018. The nanoporous anodic alumina oxide formed by two-step anodization. *Thin Solid Films*, 648: 94-102.
- Ateş, S., Baran, E., Yazıcı, B., 2018. Fabrication of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopores/SnO<sub>2</sub> and its application in photocatalytic degradation under UV irradiation. *Materials Chemistry and Physics*, 214: 17-27.
- Aziz, M., Abbas, S.S., Baharom, W.R.W., 2013. Size-controlled synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles by sol-gel method. *Materials Letters*, 91: 31-34.



- Banerjee, S., Mandal, S., Barua, A.K., Mukherjee, N., 2016. Hierarchical indium tin oxide (ITO) nano-whiskers: Electron beam deposition and sub-bandgap defect levels mediated visible light driven enhanced photocatalytic activity. *Catalysis Communications*, 87: 86–89.
- Battiston, S., Rigo, C., Severo, E.C., Mazutti, M.A., Kuhn, R.C., Gündel, A., Foletto, E.L., 2014. Synthesis of Zinc Aluminate ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) Spinel and Its Application as Photocatalyst. *Materials Research*, 17: 734-738.
- Behnajady, M.A., Modirshahla, N., Hamzavi, R., 2006. Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials B*, 133: 226–232.
- Binaeian, E., Seghatoleslami, N., Chaichi, M.J., Tayebi, H., 2016. Preparation of titanium dioxide nanoparticles supported on hexagonal mesoporous silicate (HMS) modified by oak gall tannin and its photocatalytic performance in degradation of azo dye. *Adv Powder Technol*, 27: 1047-1055.
- Bhattacharjee, A., Ahmaruzzaman, M., Sinha, T., 2015. A novel approach for the synthesis of  $\text{SnO}_2$  nanoparticles and its application as a catalyst in the reduction and photodegradation of organic compounds. *Spectrochim Acta A*, 136: 751–760.
- Bocchetta, P., Santamaria, M., Quarto, F.D., 2008. Electrosynthesis of Ce–Co mixed oxide nanotubes with high aspect ratio and tunable composition. *Electrochem. Solid-State Lett*, 11: K27–K30.
- Bouarioua, A., Zerdaoui, M., 2017. Photocatalytic activities of  $\text{TiO}_2$  layers immobilized on glass substrates by dip-coating technique toward the decolorization of methyl orange as a model organic pollutant. *J. Environ. Chem. Eng*, 5: 1565-1574.
- Cabeza, A., Urriaga, A., Rivero, M.J., Ortiz, I., 2007. Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 144: 715–719.

- Cao, L., Huang, A., Spiess, F. J., Suib, S. L., 1999. Gas-Phase Oxidation of 1-Butene Using Nanoscale TiO<sub>2</sub> Photocatalysts. *Journal of Catalysis*, 188: 48.
- Cebeci, Y., Sönmez, İ., 2004. A study on the relationship between critical surface tension of wetting and oil agglomeration recovery of calcite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 273: 300–305.
- Chahrour, M.K., Naser, M.A., Hashim, M.R., Nezar, G.E., Maryam, W., Ahmad, M.A., Bououdina, M., 2015. Effects of the voltage and time of anodization on modulation of the pore dimensions of AAO films for nanomaterials synthesis, *Superlattice. Microst*, 88: 489–500.
- Chen, G., 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38: 11 – 41.
- Chen, J., Zhu, L., 2007. Heterogeneous UV-Fenton catalytic degradation of dyestuff in water with hydroxyl-Fe pillared bentonite. *Catalysis Today*, 126: 463–470.
- Chen, W., Wu, J.S., Xia, X.H., 2008. Porous anodic alumina with continuously manipulated pore/cell size. *ACS Nano*, 5: 959–965.
- Comnellis, Ch., Pulgarin, C., 1993. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO<sub>2</sub> anodes. *Journal Of Applied Electrochemistry*, 23: 108-112.
- Dong, W., Yang, L., Meng, T., Chen, Q., 2015. Dye adsorption on atomic layer deposited aluminum oxides for tin-oxide-based dye sensitized solar cells. *Surf. Coat Tech*, 276: 116-120.
- Ersching, K., Dorico, E., Silva, R.C., Zoldan, V.C., Isoppo, E.A., Viegas, A.D.C., Pasa, A.A., 2012. Surface and interface characterization of nanoporous alumina templates produced in oxalic acid and submitted to etching procedures, *Mater. Chem. Phys*, 137, 140–146.

- Faisal, M., Ibrahim, A.A., Harraz, F.A., Bouzid, H., Al-Assiri, M.S., Ismail, A.A., 2015. SnO<sub>2</sub> doped ZnO nanostructures for highly efficient photocatalyst. *J. Mol. Catal. AChem*, 397: 19-25.
- Fan, J., Guo, Y., Wang, J., Fan, M., 2009. Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles. *J. Hazard Mater*, 166: 904e910.
- Fang, D., Li, L., Xu, W., Wang, Y., Jiang, M., Guo, X., Liu, X., Cao, G., Li, G., Wang, N., Luo, Z., 2014. Heat treatment and photoluminescence of 3-D vertical arrays of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopores on Al fabrics or foils. *Mat Sci Eng B*, 179: 71– 76.
- Feng, Z., Yu, J., Kong, J., Wang, T., 2016. A novel porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer/AgNPs–Hemin composite for degradation of azo dyes under visible and UV irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 294: 236–245.
- Fernandes, A., Morao, A., Maringho, M., Lopes, A., Gonçalves, I., 2004. Electrochemical degradation of C. I. Acid Orange 7. *Dyes and Pigments*, 61(3): 287-296.
- Filippova, T.N., Svintsitskiy D.A., Chetyrin I.A., Prosvirin, I.P., Selishchev D.S., Kozlov, D.V., 2018. Photocatalytic and photochemical processes on the surface of uranylmodified oxides: An in situ XPS study. *Applied Catalysis A, General*, 558: 81–90.
- Fua, J.F., Shia, L.Y., Zhong, Q.D., Chen, Y., Chen, L.Y., 2011. Thermally conductive and electrically insulative nanocomposites based on hyperbranched epoxy and nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles modified epoxy resin. *Polym. Adv. Technol*, 22: 1032–1104.
- Garcia-Vergara, S.J., Skeldon, P., Thompson, G.E., Habazaki, H., 2006. A flow model of porous anodic film growth in aluminium. *Electrochim. Acta*, 52: 681–687.

- Gaya, U.İ., Abdullah, A.H., 2008. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9: 1–12.
- Gindl, M., Sinn, G., Gindl, W., Reiterer, A., Tschegg, S., 2001. A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 181: 279–287.
- Gong, D.W., Grimes, C.A., Varghese, O.K., Hu, W.C., Singh, R.S., Chen, Z., Dickey, E.C., 2001. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *J. Mater. Res.*, 16, 3331–3334.
- Guettai, N., Ait Amar, H., 2005. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I: Parametric study. *Desalination*, 185: 427–437.
- Gulicovski, J.J., Cerovic, L.S., Milonjic, S.K., 2008. Point of zero charge and isoelectric point of alumina. *Mater. Manuf. Process*, 23: 615-619.
- Habibi, M., Talebian, N., Choi, J.H., 2006. Characterization and photocatalytic activity of nanostructured indium tin oxide thin-film electrode for azo-dye degradation. *Thin Solid Films*, 515: 1461–1469.
- He, Z., Zhou, J., 2013. Synthesis, characterization, and activity of tin oxide nanoparticles: influence of solvothermal time on photocatalytic degradation of rhodamine B. *Mod. Res. Catal*, 2: 13-18.
- Hoar, T.P., Mott, N.F., 1959. A mechanism for the formation of porous anodic oxide films on aluminium. *J. Phys. Chem. Solids*, 9: 97–99.
- Hong, S.J., Han, J.I., 2006. Indium tin oxide (ITO) thin film fabricated by indium–tin–organic sol including ITO nanoparticle. *Current Applied Physics*, 6S1: 206–210.
- Hulteen, J.C., Martin, C.R., 1997. A general template-based method for the preparation of nanomaterials. *J. Mater. Chem*, 7: 1075-1087.

- Huo, Y., Xie, Z., Wang, X., Li, H., Hoang, M., Caruso, A.R., 2013. Methyl orange removal by combined visible-light photocatalysis and membrane distillation. *Dyes and Pigments*, 98: 106-112.
- İlhan, F., Kurt, U., Apaydın, Ö., Arslankaya, E., Gönüllü, M.T., 2007. Elektrokimyasal Arıtım Uygulamaları Çalışmaları: Katı Atık Sızıntı Suyu Çalışması, Türkiye 2007 AB Sürecinde Türkiye’de Katı Atık Yöntemi ve Çevre sorunları Sempozyumu, Yıldız Teknik Üniversitesi, Makine Fakültesi, Endüstri Müh.Bölümü, Yıldız-İstanbul.
- Jani, A.M.Md., Losic, D., Voelcker, H.N., 2013. Nanoporous anodic aluminium oxide: advances in surface engineering and emerging applications. *Prog Mater Sci*, 58: 636–704.
- Ji, X., Bai, C., Zhao, Q., Wang, A., 2017. Facile synthesis of porous SnO<sub>2</sub> quasi-nanospheres for photocatalytic degradation of Rhodamine B. *Materials Letters*, 189: 58–61.
- Jung, Y.C., Bhushan, B., 2006. Contact angle, adhesion and friction properties of micro- and nanopatterned polymers for superhydrophobicity. *Nanotechnology*, 17: 4970–4980.
- Kim, J. H., Ahn, K. S., Lee, K. N., Kim, C.O., Hong, J.P., 2004. Size control of anodic alumina oxide layer by an anodic oxidation method for the application of magnetic quantum dots and carbon nanotubes. *J. Korean Phys. Soc*, 45: 141-144.
- Ko, E., Choi, J., Okamoto, K., Tak, Y., Lee, J., 2006. Cu<sub>2</sub>O nanowires in an alumina template: electrochemical conditions for the synthesis and photoluminescence characteristics. *ChemPhysChem*, 7: 1505–1509.
- Kosmulski, M., 2016. Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr)oxides: 50 years after Parks' review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 238: 1–61.

- Konstantinou, I.K., Albanis, T.A., 2004. TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review. *Appl. Catal. B Environ*, 49: 1-14.
- Köse, H., 2017. Kalay dioksit nano ince filmlerin üretimi ve morfolojik karakterizasyonu. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21: 1613-1619.
- Lakshmi, B.B., Dorhout, P.K., Martin, C.R., 1997. Sol-gel template synthesis of semiconductor nanostructures. *Chem. Mater*, 9: 857-862.
- Lee, W., Park, S.J., 2014. Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional nanostructures. *Chem. Rev*, 114: 7487–7556.
- Lee, J., Kim, D., Cho, C.H., Chung, W., 2017. Nanoporous anodic alumina oxide layer and its sealing for the enhancement of radiative heat dissipation of aluminum alloy. *Nano Energy*, 31: 504–513.
- Leese, H., Bhurtun, V., Lee, K.P., Mattia, D., 2013. Wetting behaviour of hydrophilic and hydrophobic nanostructured porous anodic alumina. *Colloid Surface A*, 420: 53– 58.
- Lei, R., Ni, H., Chen, R., Zhang, B., Zhan, W., Li, Y., 2017. Growth of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> nanobelt arrays on iron foil for efficient photocatalytic degradation of methylene blue. *Chemical Physics Letters*, 673: 1–6.
- Li, A.P., Müller, F., Gösele, U., 2000. Polycrystalline and monocrystalline pore arrays with large interpore distance in anodic alumina. *Electrochem. Solid-State Lett*, 3: 131–134.
- Li, H., Cao, L., Liu, W., Su, G., 2012. Synthesis and investigation of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays prepared by anodization and their photocatalytic activity. *Ceram. Int*, 38: 5791-5797.

- Lin, Y., Lin, Q., Liu, X., Gao, Y., He, J., Wang W., Fan, Z., 2015. A Highly Controllable Electrochemical Anodization Process to Fabricate Porous Anodic Aluminum Oxide Membranes. *Nanoscale Research Letters*, 10: 495.
- Lin, Q., Wei, Y., Liu, W., Yu, Y., Hu, J., 2017. Electrocatalytic oxidation of ethylene glycol and glycerol on nickel ion implanted-modified indium tin oxide electrode. *international journal of hydrogen energy*, 42: 1403 -1411.
- Liou, Y.H., Lo, S.L., Lin, C.J., Kuan, W.H., Weng, S.C., 2005. Chemical reduction of an unbuffered nitrate solution using catalyzed and uncatalyzed nanoscale iron particles. *J. Hazard Mater*, 127: 102-110.
- Liu, H., Liu, T., Dong, X., Lv, Y., Zhu, Z., 2014. A novel fabrication of SnO<sub>2</sub>@graphene oxide core/shell structures with enhanced Visible photocatalytic activity. *Materials Letters*, 126: 36–38.
- Luan, X., Wang, Y., 2014. Preparation and photocatalytic activity of Ag/bambootype TiO<sub>2</sub> nanotube composite electrodes formethylene blue degradation. *Materials Sciencein Semiconductor Processing*, 25: 43–51.
- Lucarelli, L., Nadtochenko, V., Kiwi, J., 2000. Environmental photochemistry: quantitative adsorption and FTIR studies during the TiO<sub>2</sub>-photocatalyzed degradation of orange II. *Langmuir*, 16: 1102-1108.
- Luo, Q., Wang, L., Wang, D., Yin, R., Li, X., An, J., Yang, X., 2015. Preparation, characterization and visible-light photocatalytic performances of composite films prepared from polyvinyl chloride and SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *J. Environ. Chem. Eng*, 3: 622-629.
- Macias, G., Hernandez-Eguía, L.P., Ferre-Borrull, J., Pallares, J., Marsal, L.F., 2013. Gold coated ordered nanoporous anodic alumina bilayers for future label-free Interferometric Biosensors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5: 8093–8098.

- Mai, F.D., Lee, W.L.W., Chang, J.L., Liu, S.C., Wu, C.W., Chen, C.C., 2010. Fabrication of porous TiO<sub>2</sub> film on Ti foil by hydrothermal process and its photocatalytic efficiency and mechanisms with ethyl violet dye. *J. Hazard Mater*, 177: 864-875.
- Masuda, H., Fukuda, K., 1995. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science*, 268: 1466-1468.
- Masuda, H., 2004. *Highly Ordered Nanohole Arrays in Anodic Porous Alumina*. Springer, 37.
- Mishra, G., Dash, B., Dash, A., Bhattacharya, I.N., 2016. Surfactant directed synthesis of mesoporous alumina and  $\alpha$ -alumina single crystal. *Cryst. Res. Technol*, 7: 433-440.
- Mohammadi, I., Ahmadi, S., Afshar, A., 2016. Effect of pulse current parameters on the mechanical and corrosion properties of anodized nanoporous aluminum coatings. *Mater. Chem. Phys*, 183: 490-498.
- Mohsin, D.H., Juda, A.M., Mashkour, M.S., 2013. Thermodynamic and kinetic study for aromatic rings effect on the photooxidation rate. *Int. J. Eng. Sci*, 13: 34-41.
- Molinari, R., Lavorato, C., Argurio, P., 2017. Recent progress of photocatalytic membrane reactors in watertreatment and in synthesis of organic compounds. A review. *Catalysis Today*, 281: 144-164.
- Muthirulan, P., Devi, C.N., Sundaram, M.M., 2014. TiO<sub>2</sub> wrapped graphene as high performance photocatalyst for acid orange 7 dye degradation under solar/UV light irradiations. *Ceram. Int*, 40: 5945-5957.
- Nasirpouri, F., Abdollahzadeh, M., Almasi, M.J., Parvini-Ahmadi, N., 2009. A comparison between self-ordering of nanopores in aluminium oxide films achieved by two- and three-step anodic oxidation. *Curr. Appl. Phys*, 9: S91-S94.



- Norek, M., Krasiński, A., 2015. Controlling of water wettability by structural and chemical modification of porous anodic alumina (PAA): Towards superhydrophobic surfaces. *Surf. Coat. Technol*, 276: 464–470.
- Ono, T., Konoma, C., Miyashita, H., Kanamori, Y., Esashi, M., 2003. Pattern transfer of self-ordered structure with diamond mold. *Japanese Journal of Applied Physics*, 42: 3867–3870.
- Ono, S., Saito, M., Asoh, H., 2005. Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes. *Electrochim. Acta*, 51: 827–833.
- Pan, R., Pan, S., Zhou, J., Wu, Y., 2009. Surface-modification of indium tin oxide nanoparticles with titaniumdioxide by a nonaqueous process and its photocatalytic properties. *Applied Surface Science*, 255: 3642–3647.
- Parida, K.M., Pradhan, A.C., Das, J., Sahu, N., 2009. Synthesis and characterization of nanosized porous gamma-alumina by control precipitation method. *Mater. Chem. Phys*, 113: 244–248.
- Patermarakis, G., Masavetas, K., 2006. Aluminium anodising in oxalate and sulphate solutions. Comparison of chronopotentiometric and overall kinetic response of growth mechanism of porous anodic films. *J. Electroanal. Chem*, 588: 179–189.
- Patermarakis, G., Moussoutzanis, K., 2011. Transformation of porous structure of anodic alumina films formed during galvanostatic anodising of aluminium. *J. Electroanal. Chem*, 659: 176–190.
- Pathania, D., Katwal, R., Sharma, G., Naushad, M., Khan, M.R., Al-Muhtaseb, A.H., 2016. Novel guar gum/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocomposite as an effective photocatalyst for the degradation of malachite green dye. *International Journal of Biological Macromolecules*, 87: 366–374.
- Pérez-Page, M., Yu, E., Li, J., Rahman, M., Dryden, D.M., Vidu, R., Stroeve, P., 2016. Template-based syntheses for shape controlled nanostructures. *Advances in Colloid and Interface Science*, 234: 51–79.

- Piao, Y., Lima, H., Chang, J.Y., Lee, W.Y., Kim, H., 2005. Nanostructured materials prepared by use of ordered porous alumina membranes. *Electrochim. Acta*, 50: 2997-3013.
- Prakash, K., Senthil Kumar, P., Pandiaraj, S., Saravanakumar, K., Karuthapandian, S., 2016. Controllable synthesis of SnO<sub>2</sub> photocatalyst with superior photocatalytic activity for the degradation of methylene blue dye solution. *J. Exp. Nanosci*, 11: 1138-1155.
- Pusawale, S.N., Deshmukh, P.R., Lokhande, C.D., 2011. Chemical synthesis and characterization of hydrous tin oxide (SnO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O) thin films. *Bull. Mater. Sci*, 34: 1179-1183.
- Qamar, M., Saquib, M., Muneer, M., 2005. Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives, chromotrope 2B and amido black 10B, in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Dyes and Pigments*, 65: 1-9.
- Rajkumar, D., Kim, J.G., 2006. Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 136: 203-212.
- Rana, K., Kucukayan-Dogu, G., Bengu, E., 2012. Growth of vertically aligned carbon nanotubes over self-ordered nano-porous alumina films and their surface properties. *Appl Surf Sci*, 258: 7112– 7117.
- Rao, A.N.S., Venkatarangaiah, T. V., 2014. The Effect of Cathode Materials on Indirect Electrochemical Oxidation of Methyl Orange, Malachite Green and Methylene Blue. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 32: 213-231.
- Rauf, M.A., Meetani, M.A., Hisaindee, S., 2011. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO<sub>2</sub> doped with selective transition metals. *Desalination*, 276: 13-27.
- Salamat, S., Younesi, H., Bahramifar, N., 2017. Synthesis of magnetic core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> nanoparticles from electric arc furnace dust for photocatalytic degradation of steel mill wastewater. *RSC Adv*, 7: 19391-19405.

- Sang, W., 2016. The self-cleaning and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> doped with SnO<sub>2</sub> thin films preparation by sol-gel method. *Energy Procedia*, 89: 170-176.
- Sangami, G., Dharmaraj, N., 2012. UV-visible spectroscopic estimation of photodegradation of rhodamine-B dye using tin (IV) oxide nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 97: 847-852.
- Santamaria, M., Pecoraro, C.M., Di Quarto, F., Bocchetta, P., 2015. Chitosane phosphotungstic acid complex as membranes for low temperature H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> fuel cell. *J. Power Sources*, 276: 189-194.
- Santamaria, M., Bocchetta, P., Di Quarto, F., 2009. Room temperature electrodeposition of photoactive Cd(OH)<sub>2</sub> nanowires. *Electrochem. Commun*, 11: 580-584.
- Senthilnathan, J., Philip, L., 2011. Photodegradation of methyl parathion and dichlorvos from drinking water with N-doped TiO<sub>2</sub> under solar radiation. *Chem. Eng. J*, 172: 678-688.
- Shanmugam, N., Sathya, T., Viruthagiri, G., Kalyanasundaram, C., Gobi, R., Ragupathy, S., 2016. Photocatalytic degradation of brilliant green using undoped and Zn doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles under sunlight irradiation. *Appl. Surf. Sci*, 360: 283-290.
- Silva, G.M., Faria, H.E., Nassar, E.J., Calefi, K.J.C.P.S., 2012. Synthesis of indium tin oxide nanoparticles by a nonhydrolytic sol-gel method. *Quim. Nova*, 35: 473-476.
- Sivalingam, G., Nagaveni, K., Hegde, M.S., Madras, G., 2003. Photocatalytic degradation of various dyes by combustion synthesized nano anatase TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 45: 23-38.

- Song, Y., Wu, H., Yang, B., Wang, J., Yang, J., Xu, C., Zhu, X., Jia, H., 2012. Effect of solvent on the structural features and the degree of ordering of pore arrays in porous anodic alumina. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 682: 110–115.
- Srikanth, B., Goutham, R., Badri Narayan, R., Ramprasath, A., Gopinath, K.P., Sankaranarayanan, A.R., 2017. Recent advancements in supporting materials for immobilised photocatalytic applications in waste water treatment. *J. Environ. Manage*, 200: 60–78.
- Sulka, G.D., 2008. Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organised anodising, in: A. Eftekhari (Ed.), *Nanostructured Materials in Electrochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, (Chapter 1).
- Tasaltin, N., Sanli, D., Jonas, A., Kiraz, A., Erkey, C., 2011. Preparation and characterization of superhydrophobic surfaces based on hexamethyldisilazane-modified nanoporous alumina. *Nanoscale Res Lett*, 6: 487.
- Tekin, D., Saygi, B., 2013. Photoelectrocatalytic decomposition of acid black 1 dye using TiO<sub>2</sub> nanotubes. *J. Environ. Chem. Eng*, 1: 1057-1061.
- Tseng, T.T., Uan, J.Y., Tseng, W.J., 2011. Synthesis, microstructure, and photocatalysis of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hollow particles. *Ceramics International*, 37: 1775–1780.
- Tsuchiya, H., Schmuki, P., 2004. Thick self-organized porous zirconium oxide formed in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NH<sub>4</sub>F electrolytes. *Electrochem. Commun*, 6: 1131–1134.
- Usharani, S., Rajendran, V., 2016. Optical, magnetic properties and visible light photocatalytic activity of CeO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> nanocomposites. *Eng. Sci. Technol. Int. J*, 19: 2088-2093.

- Vega, V., García, J., Montero-Moreno, J.M., Hernando, B., Bachmann, J., Prida, V.M., Nielsch, K., 2015. Unveiling the hard anodization regime of aluminum: insight into nanopores self-organization and growth mechanism. *Appl. Mater. Interfaces*, 7: 28682–28692.
- Wahab, J.A., Derman, M.N., Daud, Z.C., 2013. The Effect of Electrolyte Temperature on Formation of Porous Aluminium Oxide Films in Anodising Process. *Advances in Environmental Biology*, 7: 3708-3712.
- Wang, Z., Yang, C., Lin, T., Yin, H., Chen, P., Wan, D., Xu, F., Huang, F., Lin, J., Xie, X., Jiang, M., 2013. Visible-light photocatalytic, solar thermal and photoelectrochemical properties of aluminium-reduced black titania. *Energy Environ. Sci*, 6: 3007–3014.
- Wu, Y., Cui, J., Wang, Y., Xu, G., Zhang, X., 2011. Effects of pretreatment and the first anodization time on morphology of anodic aluminium oxide templates. *Advanced Materials Research*, 181: 707-711.
- Wu, W., Huang, Z.H., Lim, T.T., 2014. Recent development of mixed metal oxide anodes for electrochemical oxidation of organic pollutants in water. *Applied Catalysis A: General*, 480: 58–78.
- Zaraska, L., Sulka, G.D., Szeremeta, J., Jaskuła, M., 2010. Porous anodic alumina formed by anodization of aluminum alloy (AA1050) and high purity aluminum. *Electrochim Acta*, 55: 4377–4386.
- Zaraska, L., Stepniowski, W.J., Jaskuła, M., Sulka, G.D., 2014. Analysis of nanopore arrangement of porous alumina layers formed by anodizing in oxalic acid at relatively high temperatures. *Appl. Surf. Sci*, 305: 650–657.
- Zaraska, L., Brudzisz, A., Wierzbicka, M.E., Sulka, G.D., 2016. The effect of electrolyte change on the morphology and degree of nanopore order of porous alumina formed by two-step anodization. *Electrochim. Acta*, 198: 259–267.

- Zhang, F., Liu, X., Pan, C., Zhu, J., 2007. Nano-porous anodic aluminium oxide membranes with 6–19 nm pore diameters formed by a low-potential anodizing process. *Nanotechnology*, 18: 345-302.
- Zhang, W., Zhang, T., Yin W. and Cao, G., 2007. Relationship Between Photocatalytic Activity and Structure of TiO<sub>2</sub> Thin Film. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 20: 95-98.
- Zhang, G., Zhang, T., Li, B., Zhang, X., Chen, X., 2016. Biomimetic synthesis of interlaced mesh structures TiO<sub>2</sub> nanofibers with enhanced photocatalytic activity. *J. Alloys Compd*, 668: 113-120.
- Zhao, J., Zhao, X.J., Ni, J.M., Tao, H.Z., 2010. Structural, electrical and optical properties of p-type transparent conducting SnO<sub>2</sub>:Al film derived from thermal diffusion of Al/SnO<sub>2</sub>/Al multilayer thin films. *Acta Mater*, 58: 6243-6248.
- Zhou, G., Wu, X., Liu, L., Zhu, X., Zhu, X., Hao, Y., Chu, K.P., 2015. Facet-controlled synthesis and facet-dependent photocatalytic properties of SnO<sub>2</sub> micropolyhedrons. *Appl. Surf. Sci*, 349: 798-804.
- Zhu, H.Y., Riches, J.D., Barry, J.C., 2002.  $\gamma$ -alumina nanofibers prepared from aluminum hydrate with poly(ethylene oxide) surfactant. *Chem. Mater*, 14: 2086–2093.
- Yuan, J.H., He, F.Y., Sun, D.C., Xia, X. H., 2004. A Simple Method for Preparation of Through-Hole Porous Anodic Alumina Membrane. *Chem. Mater*. 16: 1841-1844.
- Yuan, H., Xu, J., 2010. Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of Nanometer SnO<sub>2</sub>. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 1: 2010-0221.
- Ye, J., Yin, Q., Zhou, Y., 2009. Superhydrophilicity of anodic aluminum oxide films: from “honeycomb” to “bird's nest”, *Thin Solid Films*, 517: 6012–6015.



## ÖZGEÇMİŞ

16/08/1987 yılında Antakya'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimi Mersin'de tamamladı. 2006 yılında başladığı Afyon Kocatepe Üniversitesi, Çay Meslek Yüksek Okulu, Kimya Bölümü'nden 2008 yılında mezun oldu ve aynı yıl Dikey Geçiş Sınavı'nı kazanarak, başladığı Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nden 2011 yılında mezun oldu. 2012 yılında Çukurova Üniversitesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim dalında yüksek lisansa başladı ve 2014 yılında mezun oldu. Aynı yıl Çukurova Üniversitesinde Fizikokimya anabilim dalında doktora çalışmasına başladı.