

T.C.
KİLİS 7 ARALIK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİTANYUM DİOKSİT (TiO₂) NANOTÜP KULLANARAK UV-IŞIĞI
ETKİSİYLE REMAZOL BRİLLANT VİOLET-5R BOYASININ
DEGRADASYONU

HATİCE MUHSİNOĞLU ÖZOĞLU

DANIŞMAN: Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Temmuz 2018

KİLİS

TEZ ONAYI

Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU danışmalığında, Hatice MUHSİNOĞLU ÖZOĞLU tarafından hazırlanan “**Titanyum dioksit (TiO₂) nanotüp kullanarak UV-ışığı etkisiyle Remazol Brilliant Violet 5R Boyasının degradasyonu**” adlı tez çalışması 30/07/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Unvanı, Adı Soyadı (Kurumu)	İmza
Başkan	Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU (Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü)	
Üye	Doç. Dr. Hüseyin ZENGİN (Gaziantep Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü)	
Üye	Dr. Öğr. Üyesi Evrim BARAN (Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü)	

Bu tezin kabulü, Fen bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Tez No:

Dr. Öğr. Üyesi Hülya DEDE
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TİTANYUM DİOKSİT (TiO₂) NANOTÜP KULLANARAK UV-IŞIĞI ETKİSİYLE REMAZOL BRİLLANT VİOLET 5R BOYASININ DEGRADASYONU

Hatice MUHSİNOĞLU ÖZOĞLU

Kilis 7 Aralık Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU

Yıl : 2018

Sayfa : 49

Bu çalışmada titanyum dioksit nanotüp (TiO₂-Nt) kullanarak UV ışığı etkisi ile RBV-5R(RBV-5R) boyar maddesinin fotokatalitik giderimi incelendi. TiO₂-Nt tek adımlı anadizyon işlemi kullanarak sentezlendi. TiO₂-Nt'ün karakterizasyonu taramalı elektron mikroskopu (SEM), X-ışınları Kırınımı (XRD) ve yüzey alanı ölçümleri (BET) yapılarak gerçekleştirildi. Fotokatalitik giderim üzerine konsantrasyon (20-100 mg/L), çözelti pH'sı (3-10) ve sıcaklığın (20-50°C) etkisi zamanın fonksiyonu olarak incelendi. İncelenen tüm şartlarda maksimum fotokatalitik giderimin 420. dakikada meydana geldiği görüldü. Artan boyar madde konsantrasyonu ile % fotokatalitik giderim azalırken, TiO₂ ince filminin birim gramı tarafından degradasyona uğrayan RBV-5R miktarının arttığı görüldü. RBV-5R'nin maksimum fotokatalitik gideriminin, 20 ve 40 mg/L'lik düşük konsantrasyonlar için % 90 ile % 93 arasında olduğu ve konsantrasyon arttıkça azaldığı gözlemlendi. Fotokatalitik giderimin artan çözelti pH'ı ile azaldığı gözlemlendi. En yüksek fotokatalitik giderimin % 93,37 ile pH 3' te, en düşük fotokatalitik giderimin ise % 25,99 ile pH 10' da meydana geldiği görüldü. % fotokatalitik giderimin 120. dakikaya kadar artan sıcaklıkla arttığı, 120. dakikadan sonra en yüksek fotokatalitik giderimin 30°C'de meydana geldiği görüldü.

Toz TiO_2 kullanarak UV ışığı altında RBV-5R'nin fotokatalitik gideriminin TiO_2 -Nt'tendaha yüksek olduğu belirlendi. Diğer taraftan, H_2O_2 varlığında fotokatalitik giderimin çok daha etkili olduğu ve 0,1 M ve 0,01 M H_2O_2 varlığında 15 dakikada RBV-5R'nin % 100 giderildiği tespit edildi.

Anahtar Kelimeler:Fotodegradasyon, fotokatalitik giderim, titanyum dioksit, Remazol brillant violet 5R, hidrojen peroksit

ABSTRACT

Master of Science Thesis

DEGRADATION OF REMAZOL BRILLANT VIOLET 5R DYE WITH EFFECT OF UV LIGHT USING TITANIUM DIOXIDE (TiO₂) NANOTUBE

Hatice MUHSİNOĞLU ÖZOĞLU

Kilis 7 Aralık University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Chemistry Program

Year: 2018 Page:49

Supervisor: Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU

In this study, the photocatalytic removal of RBV-5R(RBV-5R) dye with effect of UV light using titanium dioxide nanotube (TiO₂-Nt) was studied. TiO₂-Nt was synthesized using single-stage anodization process. The characterization of TiO₂-Nt were done was performed by semi-electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and BET surface area measurements. Effects of concentration (between 20-100 mg/L), solution pH (between 3-10), and temperature (between 20-50°C) on photocatalytic removal were studied as a function of time. Maximum photocatalytic removal was seen to be occurred at 420 min under all the conditions. While percent photocatalytic removal decreased with increasing dye concentration, it was seen that the amount of RBV-5R degraded by unit gram of TiO₂ thin film increased. It was seen that the amount photocatalytic removal of RBV-5R was between 90% and 93% for the concentrations of 20 and 40 mg/L and decreased with increasing concentration. Photocatalytic removal was observed to be decreased with increasing pH. It was seen that the most photocatalytic removal occurred at pH = 3 with 93.37% and the lowest photocatalytic removal took place at pH = 10 with 25.99%. It was seen that the percent photocatalytic removal increased with increasing temperature to 120 min, and after 120 min, the most photocatalytic removal occurred at

30°C. The photocatalytic removal of RBV-5R under UV light using powdered TiO₂ was determined to be higher than the TiO₂-Nt. On the other hand, it was determined that photocatalytic removal was more effective in the presence of H₂O₂ and that RBV-5R is removed 100% in 15 minutes in the presence of 0.1 M and 0.01 M H₂O₂.

Key words: Fotodegradasyon, photocatalytic removal, titanium dioxide, Remazol brilliant violet 5R, hydrogen peroxide.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın konusunun belirlenmesinde, deneysel ve teorik aşamalarında ve yazımı esnasında yardım, öneri ve desteğini esirgemeyen saygıdeğer danışman h°Cam Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU'na

TiO₂ nanotüp üretiminde, laboratuvar imkânlarını sunan, laboratuvar çalışmalarında ve çalışmanın her aşamasında büyük emeği geçen, bana her konuda destek olan, sevgi ve özverisiyle her zaman yanımda olduğunu hissettiren tez yazımı esnasında bilgi ve yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer h°Cam Dr. Öğr. Ü. Evrim BARAN'a

Varlığı ile bana her zaman moral veren ve destek olan, güler yüzü ve neşesi ile sıcak bir çalışma ortamı oluşturan, bana her alanda yardım eden, engin tecrübelerinden faydalandığım saygıdeğer hocam Prof. Dr. Ahmet ÇAKIR'a

Hayatım boyunca beni her konuda destekleyen, bana güvenen, ilgi, şefkat ve sevgilerini benden esirgemeyen, ne olursa olsun her zaman yanımda olacaklarını bildiğim ve her şeyden çok sevdiğim aileme, tez çalışmasında manevi destekçim Annem Şengül MUHSİNOĞLU'na, eşim Sedat ÖZOĞLU'na ve sevgi ile bakan yazım aşamasında sabreden biricik kızım Nira ÖZOĞLU'na

Bu tez çalışması 2015/02/LTP01/2016 nolu BAP tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı Kilis 7 Aralık Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler birimine

Sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Hatice MUHSİNOĞLU ÖZOĞLU

Kilis, Temmuz 2018

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
SİMGE VE KISALTMALAR.....	ix
ŞEKİLLERDİZİNİ.....	x
RESİMLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK BİLGİ.....	3
2.1.1. TiO ₂ 'nin Kullanım Ve Özellikleri	4
2.1.2. Kristal Yapı Ve Özellikleri.....	4
2.2. Heterojen Fotokatalitik Giderim.....	6
2.3. Fotokatalitik Sistem.....	8
2.4. Yarı İletken Fotokatalizör.....	10
2.5. Fotokatalitik Giderim Mekanizması.....	10
2.6. Fotokatalitik Aktiviteye Etki Eden Faktörler.....	11
2.6.1. Sıcaklık Etkisi.....	11
2.6.2. Işık Yoğunluğu.....	12
2.6.3. pH.....	12
2.6.4. Yükseltgeyici Türü.....	12
2.6.5. Katalizör Miktarı.....	12
2.6.6. Yüzey Alanı ve Partikül Boyutu.....	13
2.6.7. Kirleticinin Derişimi	13
3. MATERYAL METOD.....	14
3.1. Materyal.....	14
3.1.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	14
3.1.2. Deneyde Kullanılan Boyar Maddelerin Özellikleri.....	14
3.1.2.1. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması.....	14
3.1.3. Deneyde Kullanılan Aletler.....	15

3.2. METOT	16
3.2.1. Titanyum Levhadan TiO ₂ Nanotüp Üretimi.....	16
3.2.2. Fotokatalitik Giderim Deneyleri.....	18
3.2.3. Fotokatalitik Giderimle Çözelti Ortamından Uzaklaştırılan Boyar Madde Miktarlarının Hesaplanması.....	20
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	21
4.1. RBV-5R' nin UV-Vis Spektrumları.....	21
4.2. TiO ₂ Nanotüpün SEM, XRD ve BET Yüzey Analizleri	22
4.3. Boyar Maddenin Fotokatalitik Giderimi Üzerine Sürenin Etkisi.....	24
4.4. Boyar Maddenin Fotokatalitik Giderimi Üzerine Konsantrasyonunun Etkisi.....	25
4.5. Boyar Maddenin Fotokatalitik Giderim Üzerine pH' nın Etkisi	28
4.6. Boyar Maddenin Fotokatalitik Giderimi Üzerine Sıcaklığın Etkisi	31
4.7. TiO ₂ -Nt'ün Yeniden Kullanımı	34
4.8. TiO ₂ -Nt Olmadan UV Işığında Fotokatalitik Giderim	38
4.9. TiO ₂ Kullanarak UV Işığında Fotokatalitik Giderim.....	38
4.10. H ₂ O ₂ Ortamında Fotokatalitik Giderim.....	41
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	41
6. KAYNAKLAR	43
ÖZGEÇMİŞ	50

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

C_e	Giderim sonrası çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)
C_0	Boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu(mg/L)
eV	Elektro volt
•OH	Hidroksil Radikali
H_2O_2	Hidrojen Peroksit
L	Litre
m	TiO ₂ ince filmin kütlesi (g)
M	Molarite (mol/L)
mL	Mililitre
nm	Nanometre
mg/L	Litredeki miligram miktarı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
TiO ₂	Titanyum Dioksit
TiO ₂ -Nt	Titanyum Dioksit nanotüp
q_t	TiO ₂ ince filmin birim gramı tarafından giderilen boyar madde miktarı (mg/g)
V	Çalışılan çözelti hacmi (Litre)
XRD	X-Işını Kırınımı
λ_{max}	Boyar maddenin gösterdiği maksimum dalga boyu (nm)
w	Adsorbentin miktarı (g)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. TiO ₂ ' nin kristal yapıları (a) Anataz, (b) Rutil, (c) Brokit.....	5
Şekil 2.2 Bir TiO ₂ molekülünün model kristal yapısı	5
Şekil 2.3 TiO ₂ fotokatalizörüne uygulanan çeşitli fonksiyonlaştırma yöntemler	7
Şekil 2.4 TiO ₂ parçacığı yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar.....	9
Şekil 3.1. RBV-5R'nin molekül formülü.....	14
Şekil 3.2. TiO ₂ -Nt üretim düzeneğinin şematik görünümü	17
Şekil 3.3. Fotokatalitik giderimdeney düzeneğinin şematik görünümü	19
Şekil 4.1. Farklı sürelerde RBV-5R'nin TiO ₂ -Nt ile fotokatalitik giderim sonrası alınan UV-Visible spekturumları	21
Şekil 4.2. Anadizyon yöntemiyle oluşturulan TiO ₂ - Nt'lerin üst ve kesit FE-SEM görüntüleri.....	23
Şekil 4.3. TiO ₂ -Nt'ün XRD Spektrumu.....	25
Şekil 4.4. TiO ₂ -Nt kullanarak RBV-5R'nin % fotokatalitik giderim üzerine konsantrasyonun.....	26
Şekil 4.5. TiO ₂ -Nt ince kapasitesi üzerine başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi	28
Şekil 4.6. TiO ₂ - Nt kullanarak RBV-5R'nin % fotokatalitik giderim üzerine pH'nın etkisi.....	29
Şekil 4.7. TiO ₂ -Nt ince filmin kapasitesi üzerine başlangıç pH'sının etkisi.....	31
Şekil 4.8. TiO ₂ - Nt kullanarak RBV-5R'nin % fotokatalitik giderimi üzerine sıcaklığın etkisi.....	32
Şekil 4.9. TiO ₂ -Nt'ün kapasitesi üzerine sıcaklığın etkisi.....	34
Şekil 4.10. RBV-5R'nin % fotokatalitik giderimi üzerine TiO ₂ -Nt'ün tekrar kullanımının etkisi	35
Şekil 4.11. TiO ₂ -Nt ince filmin kapasitesi üzerine TiO ₂ -Nt'ün tekrar kullanımının etkisi.....	36
Şekil 4.12. 4 tekrarlı fotokatalik giderim sonrası TiO ₂ -Nt'lerin üst ve kesit FE-SEM görüntüleri	37
Şekil 4.13. TiO ₂ -Nt olmadan UV ışığı altında RBV-5R boyar maddesinin %fotokatalitik giderimi.....	38

Şekil 4.14. TiO ₂ -Nt ve toz TiO ₂ kullanarak RBV-5R'nin % fotokatalitik giderimi.....	39
Şekil 4.15. TiO ₂ -Nt ve toz TiO ₂ kullanarak RBV-5R' nin fotokatalitik giderimi.....	40
Şekil 4. 16. TiO ₂ -Nt tarafından RBV-5R'nin % fotokatalitik giderimi üzerine H ₂ O ₂ konsantrasyonunun etkisi.....	41
Şekil 4.17. RBV-5R'nin fotokatalitik gideriminde TiO ₂ -Nt ince filmin kapasitesi üzerine H ₂ O ₂ konsantrasyonunun etkisi.....	42

RESİMLER DİZİNİ

Resim 3.1. Laboratuvar ortamında titanyum levhadan TiO_2-Nt üretim düzeneği.....	17
Resim 3.2. (a) Yüzeyi temizlenen titanyum levha (1,5 x 1cm boyutunda), (b) yüzeyi.....	18
Resim 3.3. Laboratuvar ortamında gerçekleştirilen fotokatalitik giderim deneyi.....	19

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. TiO ₂ - NT elektrotların XRD sonuçlarından hesaplanan yapısal parametreler.....	25
Çizelge 4.2. Farklı konsantrasyonlar için TiO ₂ -Nt kullanarak RBV-5R'nin % fotokatalitik giderim değerleri	26
Çizelge 4.3. Farklı konsantrasyonlar için TiO ₂ - Nt ince filmin kapasite değerleri.....	27
Çizelge 4.4. Farklı pH'larda TiO ₂ -Nt kullanarak RBV-5R'nin % fotokatalitik giderim değerleri	29
Çizelge 4.5. Farklı pH'larda TiO ₂ -Nt ince filmin kapasite değerleri	30
Çizelge 4.6. Farklı sıcaklıklarda TiO ₂ -Nt kullanarak RBV-5R'nin % fotokatalitik giderim değerleri.....	32
Çizelge 4.7. RBV-5R'nin % fotokatalitik giderimindeTiO ₂ -Nt'ün tekrar kullanımı için elde edilen değerler	35
Çizelge 4.8. TiO ₂ -Nt'ün kapasitesi üzerine tekrar kullanımın etkisi	36
Çizelge 4.9. TiO ₂ -Nt olmadan UV ışığı altında RBV-5R'nin % fotokatalitik giderim değerleri.....	38
Çizelge 4.10. TiO ₂ tozu ve TiO ₂ -Nt'ün kapasite değerleri.....	40
Çizelge 4.11. Farklı konsantrasyona sahip H ₂ O ₂ varlığında % fotokatalitik giderim degerleri.....	41

1. GİRİŞ

TiO₂ yarıiletken bir madde olup anataz, rutil ve brukit olmak üzere üç farklı kristal yapısı mevcuttur. Heterojen fotokatalitik giderim sistemleri için en uygun fotokatalizörün TiO₂ nin anataz formu olduğu kabul edilmektedir. Anataz formunun rutilden daha fotoaktif olmasının bir nedeni bant enerji yapılarındaki farklılıklarda yatmaktadır. Anataz 388 nm ve daha düşük dalga boylarındaki ışınları absorplarken, rutil 413 nm ve daha düşük dalga boylarındaki ışınları absorplamaktadır. Eğer TiO₂ yarı iletkeni yasak bant aralığı enerjisine eşit veya yasak bant aralığı enerjisinden daha yüksek bir enerji ile uyarılırsa valans bandındaki bir elektron iletkenlik bandına çıkar ve valans bandında pozitif yüklü bir boşluk oluşur. Valans bandında oluşan bu boşluklar, fotokatalizörün yüzeyinde bulunan su ile reaksiyona girerek oldukça reaktif olan hidroksil radikalini (\bullet OH) oluşturur. Hem boşluklar hem de hidroksil radikalleri çok güçlü oksidantlardır ve birçok organik malzemeyi oksitlemek için kullanılabilirler (Fujishima, 1999).

Fujishima ve Honda (1972), TiO₂'nin fotokatalitik aktivite özelliğinden yararlanarak, dünyada ciddi bir problem haline gelen çevre kirliliği sorunlarına çözüm oluşturabileceği için bu konu üzerinde yoğun olarak çalışmaya başlamışlardır. Frank ve Bard (1977), TiO₂ tozları ile su içerisindeki siyanürü parçalayarak çevresel arıtma konusundaki ilk çalışmayı gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmanın ardından, organik ve inorganik su kirliliklerinin arıtılması üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Ollis, 1993; Matthews, 1986; Matthews, 1988; Tanguay, 1989). TiO₂'in bilinen fotokatalitik oksitleme özelliğinin yanı sıra bir diğer özelliği de ışık etkisi ile yüzeyinin süperhidrofilik özellik kazanmasıdır. TiO₂'in bu özelliği, buğulanmayan ve kendi kendisini temizleyebilen yüzeyler elde edilmesini sağlamaktadır (Wang ve ark., 1997). TiO₂'in hidrofiliklik mekanizmasının (Wang ve ark., 1999) aydınlatılması ve mikroyapı (Katsumata ve ark., 2005), kristal yapı (Watanabe ve ark., 1999) ve yüzey morfolojisi (Lee ve ark., 2000) gibi özellikleri TiO₂'in hidrofilisitesine olan etkilerinin açığa kavuşturulması için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bunların dışında, SiO₂'in (Machida ve ark., 1999) ve Fe iyonlarının (Jiang ve ark., 2003) TiO₂'e katkılanması ile hidrofilik özelliklerine olan etkileri araştırılmıştır. TiO₂/WO₃ ince filmlerin gün ışığında hidrofilik

özelliik gösterebildiği ileri sürülmüştür (Miyouchi ve ark., 2002). Fotokatalitik TiO₂'in kanser tedavilerinde de etkili olabileceği Fujishima ve ark. (2000) tarafından ortaya konmuştur. Tümör üzerine enjekte edilen TiO₂ partiküllerinin tümörün büyümesini engellediği kaydedilmiştir.

Tüm bu uygulama alanlarının yanı sıra, TiO₂'in sadece UV ışığı ile aktive edilebildiği bilinmektedir. Ancak UV ışığı, solar spektrumun çok az bir bölümünü oluşturduğu için TiO₂'in pratik uygulamalardaki kullanımı sınırlanmaktadır. TiO₂'i gün ışığında fotoaktif hale getirebilmenin bir yolu yabancı maddelerle katkılandırmaktır. Literatürde, TiO₂'in fotokatalitik aktivitesine olan etkilerini inceleyebilmek amacıyla, F (Yu ve ark., 2002a), Pb (Yu ve ark., 2002b), Ag (He ve ark., 2002), N (Irie ve ark., 2003), B (Moon ve ark., 2000), Zr (Hirano ve ark., 2003), Au (Subramanian ve ark., 2004), Al (Anpo ve ark., 1988), Si (Li ve ark., 2005), Sn (Zheng ve ark., 2002) ve Pt (Zhang ve ark., 2006) gibi elementler katkılandırılarak çalışmalar yapılmıştır.

TiO₂ tozlarının su arıtma işleminde kullanılmasından sonra, suyun içerisinden temizlenmesi gibi bir problemin ortaya çıkması TiO₂'i ince film gibi farklı bir formda üreterek kullanma ihtiyacını ortaya çıkarmıştır. TiO₂'in ince film olarak hazırlanması konusunda yapılan ilk çalışmalar Matthews (1987) tarafından gerçekleştirilmiştir (Mert,2006). Son zamanlarda, çok farklı yöntemlerle nanotüp, nanotel, nanoporoz gibi farklı tek boyutlu TiO₂ filmler geliştirilmekte ve bu yapılar nano parçacıklara oranla daha yüksek yüzey/hacim oranı sağlamaktadır. Farklı nano yapılarda (nanotüp, nanoporoz, nanotel, nanofiber, nanokristal) TiO₂ sentezlenmesi için birçok yöntem mevcuttur. Anodizasyon tekniği 1950'li yıllardan bu yana uygulanan ve düzenli bir nanotüp, nanoporoz ve nano çukur gibi yapılar oluşturmak için oldukça ilgi çekici bir yöntemdir. Bu yöntemde nanotüp ya da nanoporoz yapı oluşturulması istenen örnek, asidik bir elektrolit içerisine daldırılarak kontrollü olarak oksitlenmeye bırakılır. Anodikoksidasyon ile örnek yüzeyinde istenilen kalınlıkta oksit büyütülebileceği yıllardır bilinen bir gerçek olsa da nanotüp ve nanoporoz büyütmesi nanoteknolojinin geliştirilmesiyle hız kazanan bir teknik olmuştur. İlk kez F. Keller'in oksidasyon yöntemiyle poroz bir alumina yapısı oluşturulmasından bu yana yapılan çalışmalar oldukça geliştirilmiştir. Öyle ki, şimdilerde son derece düzenli alümina nanotüp yapıları

oluşturulmakla birlikte bu düzenli nanotüp matrisleri kalıp (maske) olarak kullanılabilir. Titanyum dioksit nanoporoz yapısının oluşturulmasından sonraki yıllarda Grimes ve ark.(2001), ilk defa hidroklorik asit içeren bir çözelti içerisinde TiO₂ nanotüp dizini imal etmeyi başarmıştır. Grimes ve ekibi bu çalışmalarını sonucunda farklı anodizasyon gerilimleri için boyları 200 nm – 400 nm, çapları ise 22 nm – 76 nm şeklinde değişen farklı ebatlarda TiO₂ nanotüpler üretmişlerdir. Bununla birlikte reaksiyon süresince tüplerin dibince yaklaşık 50 nm kalınlığında büyütülmüş olan oksit bariyer tabakası sayesinde tüplerle titanyum folyonun etkileşmesi engellenmiştir. İşlem sonucu elde edilen bu tüpler amorf yapıda olup farklı anodizasyon sıcaklıkları için rutil ve anataz fazlarını elde etmek mümkün olmaktadır.

2. TEORİK BİLGİ

İnsanlar, doğal kaynakları kullanarak ve geliştirerek ekonomik faaliyette bulunmuşlardır ve doğadaki kaynakları kullanırken de doğal dengeyi devamlı bozmuşlardır. Son yıllarda doğal dengenin bozulması insan sağlığına etki etmeye başlamasından bu yana insanlarda çevre bilinci oluşmaya başlamıştır. Çevre kirlenmesi denilince genellikle hava, toprak ve su kirliliği düşünülmüştür ama bunların içinde en kolay ve çabuk kirlenen sudur. Çünkü kirlenen her madde su ile yıkanarak temizlenir ve bu nedenle kirliliğin son mekanı su olur. Hava ve toprak kirliliğinde ise kendini yenilemeleri bir bakıma kirliliklerini toprağa vermelerine neden olur (Sivlim,2011).

İnsan yaşamı için vazgeçilmez bir madde olan su, uygarlığın da temel maddesidir. Tarih boyunca, tüm uygarlıklar suyun olduğu bölgelerde yerleşim kurmaktadır. Doğal maddeler arasında sürekli hareket gösteren su, dünyadaki normal sıcaklık ve basınç koşullarında donma ve kaynama noktaları arasındaki büyük farktan dolayı sıvı olarak bulunur. Yeryüzünün %75'ini, insan vücudunun %70'ini, kanın yaklaşık %78'ini su kapsamaktadır. Suyun öncelikle insanların biyolojik ihtiyacını karşılamanın yanında sulama, yıkama, ulaşım, çeşitli endüstri dalları için çözücü, buhar ve elektrik enerjisi üretimi gibi pek çok kullanım alanları vardır. Su bu özelliklerinden dolayı özellikle yirminci yüzyılın ikinci yarısından sonra teknolojik gelişimin giderek artan ivmesi beraberinde çevre kirliliği gibi insan yaşamını ve doğayı tehdit eden büyük bir

tehlikenin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Suyun kalitesinin ve ortamında doğal dengesinin bozulması, farklı kimyasalların karışması su kirliliği olarak kabul edilmektedir. Su kirlilikleri sanayi atıkları, evsel atıklar, tarımsal sanayinin atık suları olarak sıralanabilir. Endüstriyel atık suları gıda, tekstil, kâğıt ve selüloz, plastik/lastik, gübre, petrol rafineri, kömür madenleri, metal, sentetik kauçuk, deri, çelik, alüminyum, otomotiv ve diğer işletmelerden çıkan sular olarak düşünülebilir. Su kirliliğine en çok tekstil endüstrisi sebep olmaktadır (Uzal vd., 2005). Bunun sonucu, zehirli endüstri atıklarının durmadan denizlere, nehirlere ve göllere karışması suların önemli ölçüde kirlenmesine yol açmaktadır. Son yıllarda bu sorunla mücadele için pek çok yöntem ve yeni tekniklerin geliştirilmesi sürdürülmektedir (Mutluay ve Demirak, 1996).

2.1.1. TiO₂'nin Kullanımı Ve Özellikleri

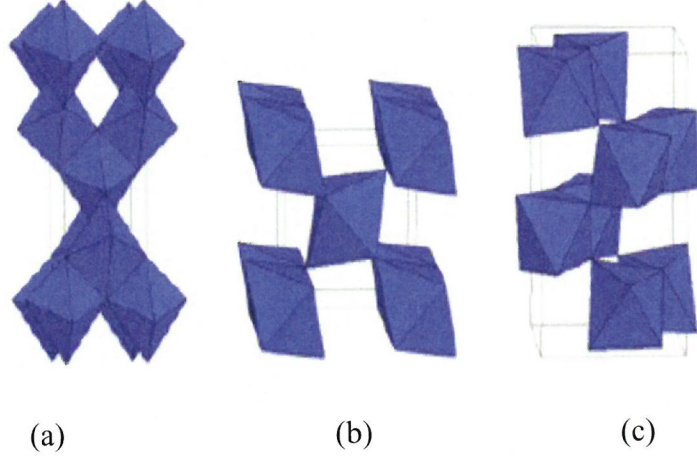
TiO₂, geçiş metal oksit olup endüstri alanında çokça kullanılan bir maddedir. Boya endüstrisi başta olmak üzere cam, seramik sıırı, ipek, deri, kumaş boyalarında kullanıldığı gibi zehirli etkisinin olmaması nedeniyle de eczacılık, tıp, gıda ve kozmetik sanayisinde de kullanılmaktadır. Işık kırıcılığının yüksek olması ve UV ışığını absorpladığı için güneş kremlerinde de kullanılmaktadır (Büyükpınar, 2011).

Titanyum dioksit ışığı çok iyi kırdığı için güneş pillerinde kullanılırken yansımayı engellediği için ince film optik aletlerde kullanılır. Elektrik iletkenliğinden dolayı gaz sensörü olarak yüksek sıcaklık ve CO konsantrasyonların kullanımı oldukça başarılıdır. TiO₂ insan vücuduyla uyumlu bir malzeme olduğu için biyomalzeme olarakta kullanılmaktadır.

2.1.2. Kristal Yapı ve Özellikleri

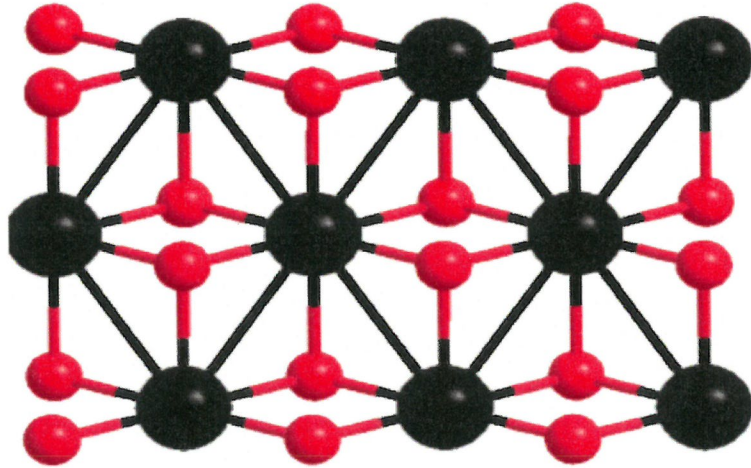
TiO₂ kristalleri Şekil 2.1'de gösterildiği gibi Rutil, anataz ve brokit olmak üzere farklı yapılarına sahiptirler. Bu yapıların oktahedral yapısındaki deformasyonuyla anataz ve rutil yapıları, her bir Ti⁺⁴ iyonunun altı tane O⁻² iyon oktahedronu ile çevrelenmesiyle oluşmuş TiO₆ oktahedral zincirleri şeklinde tanımlanabilmektedir. Oktahedral zincirler şekline bağlı olarak birbirinden farklılık gösterir. Brokit formu çok az bulunmakla

birlikte fotokatalizör olarak hemen hemen hiç kullanılmamaktadır. Fotokatalitik etkiyi en fazla anataz formu göstermektedir (Büyükpınar, 2011).



Şekil 2.1. TiO₂'nin kristal yapıları (a) Anataz, (b) Rutil, (c) Brokit

Üç faz arasındaki farklılığın sebebi Gibbs serbest enerjilerinin farklılık göstermesinden kaynaklanmaktadır (4-20 kJ.mol⁻¹). Tanecik boyutu yüzey-enerji etkisiyle değerleri azaldığında faz kararlılığı değişir. Böylelikle farklı kararlılıklara sahip termodinamik yapılara ulaşırlar (Sever, 2011).



Şekil 2.2. Bir TiO₂ molekülünün model kristal yapısı

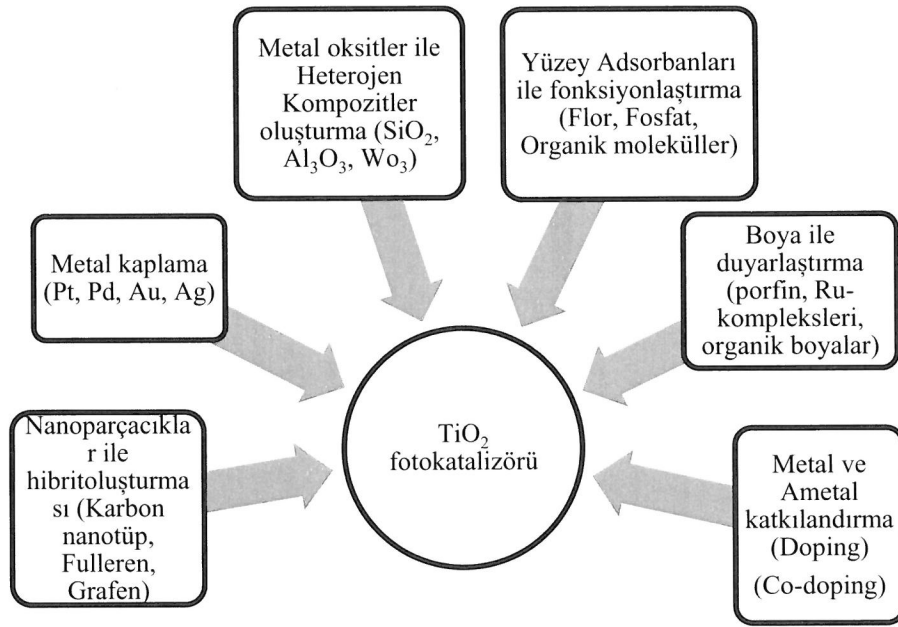
2.1. Heterojen Fotokatalitik Giderim

Doğal su kaynaklarının ve organik kirleticilerin temizlenmesi işlemi güneşten gelen UV ışınlar sayesinde gerçekleştirilir. Güneşten gelen UV ışınları suyun içerisinde bulunan organik maddelerden CO_2 ve H_2O gibi küçük yapılu maddelerin oluşmasını sağlar (Matthews, 1993). Heterojen fotokatalitik giderimde ise bu doğal olaya dayanılarak fotokatalitik reaksiyonlarda yarı iletken olarak TiO_2 'nin anataz formunun ideal bir fotokatalizör olduğu tespit edilmiştir (Ollis vd., 1991; Bahnemann vd., 1991). Bunun nedeni, metal oksitlerin valens bandlarının diğer iletkenlere göre pozitif olması, yarı iletkenler arasında TiO_2 'nin anataz formunun düşük maliyetli oluşu ve toksik özelliğinin bulunmaması bu kabulü destekleyen en önemli parametrelerdir.

TiO_2 sahip olduğu tüm üstün özelliklerine rağmen, fotokatalitik aktivitesini düşüren iki önemli özelliğe daha sahiptir. İlk olarak, TiO_2 yarı iletken fotokatalizörü yaklaşık olarak 3.0-3.2 eV band boşluğuna sahiptir ve düşük enerjili UV-A ışık ($\lambda \leq 387$ nm) veya görülmür ışık ile uyarılabilir. Bu ışık tüm güneş tayfının yalnızca % 4-5'lik bir kısmını kapsamaktadır. Nitekim bu durum güneş ışığının ve görülmür ışığın kullanımını kısıtlamaktadır. İkincil olarak, TiO_2 partiküllerindeki elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşme hızlarının yüksek olması fotokatalizör etkinliğinin düşmesine neden olmaktadır. Ayrıca, organik kirleticilerin TiO_2 fotokatalizörü yüzeyinde oldukça düşük miktarlarda tutunması, fotokatalitik verimliliğin düşmesine neden olmaktadır.

TiO_2 fotokatalizörü ile yapılan çalışmaların tümü TiO_2 'nin kullanımını kısıtlayan iki dezavantajını azaltma üzerine olmuştur. Dezavantaj üzerine yapılan çalışmalarda fotokatalizör yüzeyinin fonksiyonlaştırılması sonucunda, fotokatalizörün yüzey davranışı değiştirilerek optik redoks özellikleri geliştirilmektedir. TiO_2 fotokatalizörün yüzeyinde yapılan değişiklikler; yüzeye metal kaplama (Pt, Pd, Au, Ag), çeşitli metal oksitler (SiO_2 , Al_2O_3 , WO_3 , SnO_2) ile heterojen kompozitler oluşturma, boya (porfirin, Ru-kompleksleri, organik boyalar) ile duyarlaştırma, metal veya ametal katkılandırma (doping), çeşitli nanomalzemeler (Karbon nanotüp, fulleren, grafen) ile hibrit yapı oluşturma, organik ya da inorganik yüzey adsorbanları (flor, fosfat, polimerler, karboksilik asitler) ile yüzey fonksiyonlaştırma gibi farklı yöntemlerle yüzeyinde

değişiklik yapılabilir. TiO_2 yüzeyinde yapılan her değişiklik fotokatalitik aktivitesine ve mekanizmasına farklı etkiler göstermektedir. Bu etkilerden bazıları TiO_2 'in geniş band aralığını daraltarak düşük enerjili görünür ışıktan daha fazla yararlanılmasını sağlarken, bazıları da elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesini geciktirerek bu türlerin yaşam sürelerini uzatır ve böylece radikal gruplarının ($\cdot OH$, $\cdot O_2^-$, $\cdot OOH$) oluşumunu artırır (Baykal, 2015). Fotokatalizörün fonksiyonlaştırılması için uygulanan yöntemler Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. TiO_2 fotokatalizörüne uygulanan çeşitli fonksiyonlaştırma yöntemleri

Sentetik boyalar hayatımızda önemli bir yere sahiptir ve mobilyadan kıyafetlere kadar pek çok alanda kullanılmaktadır. Sentetik boyalar yapım aşamasında su kirliliğine sebep olan sanayi atıkları oluşturmaktadır. Sanayide kullanılan sentetik boyaların kullanımında insan sağlığı ve suda yaşayan pek çok canlıya verilen zararı önlemek için uluslararası mevzuatlar uygulamaya alınmıştır. Bunlar içerisinde ISO 14001 (Çevre Yönetim Sistemleri), sanayi kuruluşlarına sentetik boya gibi organik kirliliklerin teknolojik yöntemlerle çevreden uzaklaştırılması konusunda sorumluluklar getiren ve bu konuda en katı yaptırımlara sahip olan uluslararası standarttır (Houas vd. 2001).

Birçok endüstri sanayi dalında; deri, tekstil, endüstriyel boya, gıda kozmetik gibi pek çok alanda sentetik boya üretilmektedir. Bu sentetik boyaların büyük bir kısmını azo boyarmaddeler oluştururken, diğer kısmını ise antrakinon, tiyazin ve ksanten tipi boyalar oluşturmaktadır (Rajeshwar vd., 2008).

Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımı; biyolojik ve kimyasal ön arıtma ile klasik metotlarla renk giderimi ve organik maddenin giderimini içermektedir. Boya dışındaki kirleticilerin çoğu kimyasal ve fiziksel metotlarla giderilebilmesine rağmen atık sulardan boyarmadde giderimi için ise flokulasyon, koagülasyon, adsorpsiyon, kimyasal oksidasyon, fotokatalitik giderim gibi çeşitli fiziksel/kimyasal metotlarla, biyolojik arıtma yöntemleri kullanılabilir.

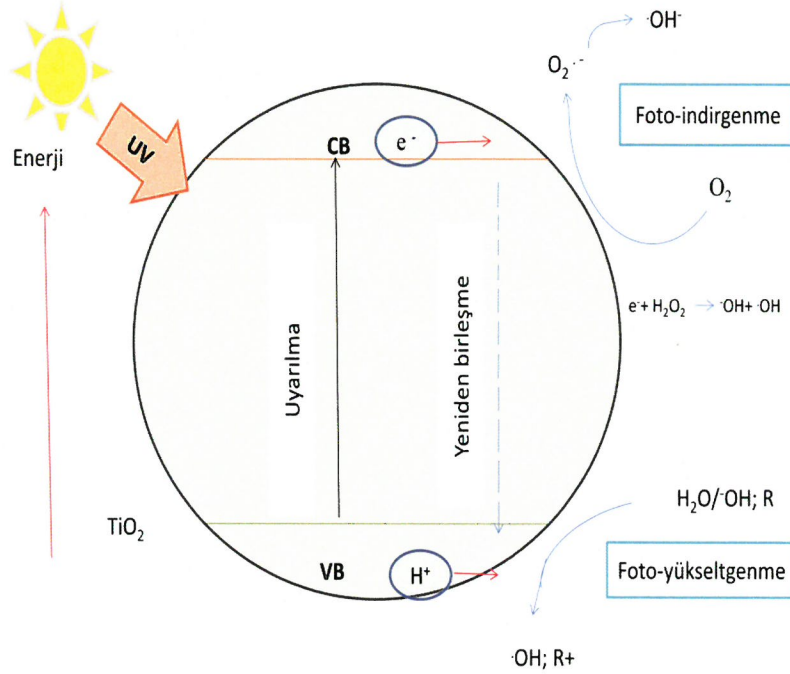
Fotokatalitik reaksiyonlarda, TiO_2 katalizör maddesi olarak tercih edilmektedir. TiO_2 'nin toksik olmaması, fotokorozyona karşı direnç göstermesi, güneş ışınlarıyla dahi uyarılabilmesi ve ucuz olması tercih sebebi olarak sıralanabilir (Uğurlu ve Karaoğlu, 2009).

Heterojen fotokatalitik giderim, suyun ve havanın büyük molekül yapıları organik kirleticilerin arıtılması amacıyla CO_2 , H_2O ve HCl gibi basit anorganik asitlere parçalanarak suların arıtılmasında kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemin esas amacı; suda bulunan organik kirleticilerin parçalanması için ultraviyole ışığın ve yarı iletkenlerin bir arada kullanılmasına dayanır (Hoffman vd., 1995).

2.3. Fotokatalitik Sistem

Fotokatalitik bir sistem; sıvı fazda asılı bulunan yarı iletken partiküllerden ve bu suspansiyonu aydınlatmak için kullanılan bir ışık kaynağından oluşur. Fotokatalizör TiO_2 , UV ışınlarını güneşten ya da aydınlatılmış olan ışık kaynaklarından absorpladığında eşleşmiş elektron çiftleri meydana gelir. Işık tarafından aydınlatılınca TiO_2 'de valans band' daki (VB) elektronlar uyarılmış hale geçer. Uyarılmış elektronlar boş enerji düzeylerini içeren iletkenlik bandına (CB) geçer, bundan dolayı da partikül

içinde elektron/boşluk, e^-_{CB}/h^+_{VB} çiftleri oluşur. TiO_2 parçacığı yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



Şekil 2.4. TiO_2 parçacığı yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar

Kullanılan ışığın $h\nu$ enerjisi yarı iletkenin valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı E_g (Enerji bant aralığı)'den daha büyük olduğunda, yarı iletken partiküllü foton ($h\nu$) ile etkileşerek valens bandında bulunan bir elektronun iletkenlik bandına uyarılmasını ve geride pozitif bir boşluk (h^+_{VB}) bırakarak partikül içinde elektron/boşluk, e^-_{CB}/h^+_{VB} çiftlerinin oluşmasını sağlar.



Oluşan elektron/boşluk çiftleri, yarı iletken yüzeyinde redoks reaksiyonlarının başlamasına neden olur. Adsorplanmış hidroksil iyonlarının (OH^-) veya H_2O moleküllerinin oluşan pozitif boşluklar ile oksidasyon reaksiyonları, farklı organik bileşiklerin bozunmasını sağlayacak hidroksil radikallerini ($OH\cdot$) oluşturur. Hidroksil radikallerinin oksitlenme gücü 2.80 eV'tur (Mert, 2006).





2.4. Yarı İletken Fotokatalizörler

Fotokatalitik giderim sistemlerinde yarı iletken fotokatalizör olarak genellikle metal oksitler kullanılır. Bunun nedeni, metal oksitlerin valens bandlarının diğer yarı iletkenlere oranla daha pozitif olmasıdır.

Yarı iletken metal oksitlerin h^+_{VB} 'nin tamamıyla pozitif oksidasyon potansiyeline sahip oluşu ve bütün kimyasal maddeleri oksitleyici bir özelliği vardır. Suyun elektronlu oksidasyonu sonucunda $\cdot OH$ radikalleri meydana gelir.

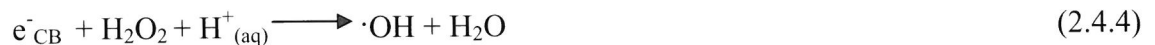


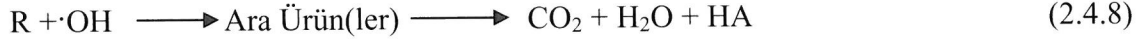
2.5. Fotokatalitik Giderim Mekanizması

Fotokatalitik giderim sistemlerinde, yarı iletken yüzeyi ve çözeltide meydana gelen reaksiyonlar üç grupta incelenir. Birinci grupta aktif taneciklerin oluşturduğu reaksiyonlar meydana gelirken ikinci grupta organik bileşiklerin parçalandığı reaksiyon kısmıdır. Üçüncü grup ise radikal reaksiyonlarını içermektedir. İlk aşama yarı iletken yüzeyinde fotondan meydana gelen elektron-boşluk çiftleri (e^-/h^+) oluşturulur.



İkinci aşamada yarı iletken yüzeyinde oluşan e^-/h^+ çiftleri aktif taneciklere dönüştürülür. Organik bileşikler, H_2O molekülleri veya yüzeyde absorplanmış OH^- iyonları ile reaksiyona girerek aktif hidroksil radikallerini ($\cdot OH$) oluşturur. Bu grupta organik bileşikler esas olarak CO_2 ve H_2O 'ya oksitlenir.





Üçüncü aşama ise istenmeyen reaksiyon grubudur. Bu aşamadaki reaksiyonlar, fotokatalitik sistemin aktif oksitleyici taneciği olan $\cdot OH$ radikalleri harcanarak sistemdeki konsantrasyonları azalır.



2.6. Fotokatalitik Aktiviteye Etki Eden Faktörler

Atık sularındaki boyaların degradasyonunu etkileyen bazı parametreler vardır. Bir fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesini etkileyen faktörler şunlardır; kirlilik konsantrasyonu, uygulanan katalizör, safsızlık, pH, ortam sıcaklığı, uygulanan ışık şiddeti ve süresi, yarı iletkenin yüzey alanı ve partikül boyutu şeklinde sıralanabilir.

2.6.1. Sıcaklık Etkisi

Ortamın sıcaklığı kimyasal reaksiyon hızlarını etkilemektedir. Sıcaklık arttıkça fotokatalizör yüzeyinde bulunan elektron-boşluk çiftlerinin tekrar birleşme hızları da artmaktadır. Yük çiftlerinin tekrar birleşmeleri yüksek sıcaklık yüzeyde redoks tepkimelerinin oluşumunu engelleyerek tepkimenin hızını yavaşlatır ve böylelikle fotokatalitik aktiviteyi azaltır. Ayrıca sıcaklık yüzeyde adsorplanan moleküllerin desorpsiyon hızlarını da artırmakta ve oluşan radikal miktarını azaltmaktadır (Büyükpınar, 2011).

2.6.2. Işık Yoğunluğu

Güneşten gelen ışınların çok büyük bir kesrinin “görünür bölge ışınları” olduğu düşünülürse, bu ışınlarla etkin bir fotokatalitik aktivite gösterecek yarı iletkenlerin elde edilmesi, önemli sorunu ortadan kaldıracaktır. Bir yarı iletkenin, görünür bölge ışınları ile katalitik aktivite gösterebilmesi için sahip olduğu band enerji aralığının değiştirilmesi gerekmektedir. Fotokatalitik aktivitenin başlayabilmesi için yarı iletkenler, band boşluğuna eşit veya daha fazla enerji vermeleri gerekmektedir (Büyükpınar, 2011).

2.6.3. pH

pH fotokatalitik mekanizmaları etkileyen en önemli faktördür. Farklı pH değerleri fotokatalizörün yüzey yüklerinde ve giderim edilecek malzemenin iyonlaşmasında farklılıklara neden olur. Bu durum malzemenin katalizör yüzeyine adsorplanmasını etkiler. Boyaların fotokatalitik giderimi birbirine göre farklılık gösterir. Bazıları düşük bazıları da yüksek pH değerlerinde bozunmaktadırlar. Bu durum tamamen boyanın yapısıyla ilgilidir. Bu nedenle giderim edilecek boyanın yapısı ve bozunmaları için gerekli olan doğru pH değerlerinin tespit edilmesi gerekmektedir.

2.6.4. Yükseltgeyici Türü

Fotokatalitik aktiviteye etki eden önemli parametreden biri yükseltgeyici türünün varlığıdır. TiO_2 , yüzeyinde gerçekleşen oksijenin varlığında türlerin parçalanmasında önemli rol oynar. O_2 'nin varlığı ise hidrojen peroksit (H_2O_2) oluşumu ve $\cdot OH$ radikallerinin oluşmasına neden olur.

2.6.5. Katalizör Miktarı

Fotokatalitik reaksiyonlarda verim, fotokatalizör miktarı ile orantılı olarak artmaktadır. Fakat fazla miktarda fotokatalizör kullanımı ise reaksiyon hızını olumsuz etkilemektedir. Giderim edilecek katalizör maddenin konsantrasyonu da fotokatalitik süreçlerde önemlidir. Katalizör miktar optimum değeri aştığında TiO_2 üzerinde çok fazla

adsorplanmış madde oluşur. Bu durum TiO_2 'in yüzey alanının azalmasına ve Fotokatalitik giderim hızının düşmesine neden olur (Büyükpınar, 2011).

2.6.6. Yüzey Alanı ve Partikül Boyutu

Fotokatalitik giderim reaksiyonları fotokatalizörün yüzeyinde gerçekleştiğinden dolayı, fotokatalizörün yüzey alanı ve tanecik boyutu fotokatalitik aktiviteyi etkiler. Tanecik boyutundaki azalma tanecik yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyonun artmasına böylelikle fotokatalitik etkinin artmasına neden olur. Tanecik boyutu büyüdükçe üzerine düşen ışığı daha az adsorplayabilmektedir. Bunun sonucunda fotokatalitik etki azalmaktadır (Büyükpınar, 2011).

2.6.7. Kirleticinin Derişimi

Fotokatalitik degradasyonda kirletici miktarı önemli rol oynamaktadır. Düşük konsantrasyonlarda ve belirli bir konsantrasyon seviyesine kadar boyar maddenin parçalanma hızı artmaktadır. Ancak belirli bir seviyeden sonra boyar maddedeki kirliliğın artması parçalanma hızını azaltır. Çünkü kirliliğı oluşturan moleküller artınca, UV ışınları etkisiyle yüzeyde $\cdot OH$ radikallerinin oluşması engellenir ve bu da kirleticinin yükseltgenerek parçalanma hızını azaltır (Büyükpınar, 2011).

3. MATERYAL VE METOD

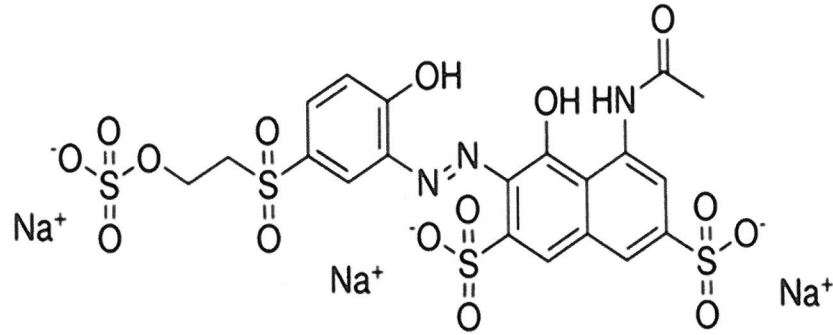
3.1. Materyal

3.1.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerde, etilen glikol (BioUltra, $\geq 99.5\%$ (GC) (Sigma-Aldrich)), amonyum florür (NH_4F), titanyum levha (kalınlık 0,25 mm, % 99,7 saflıkta (Sigma-Aldrich), titanyum levha (kalınlık 0,5 mm, % 99.99 saflıkta (Sigma- Aldrich)), platin levha (% 99 saflıkta), Platin tel (% 99 saflıkta), ve Remazol brillant viyole 5R (RBV-5R) boyar maddesi kullanıldı.

3.1.2. Deneylerde Kullanılan Boyar Maddelerin Özellikleri

Deneyde kullandığımız Remazol brillant violet 5R (RBV-5R) boyar maddesi Sigma-Aldrich' den temin edildi. RBV-5R boyar maddesinin kimyasal yapısı Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. RBV-5R'nin molekül formülü

3.1.2.1. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması

Boyar madde çözeltilerini hazırlamak için, öncelikle 100 ppm (mg/L)'lik stok çözelti hazırlandı. Daha sonra istenen konsantrasyonlardaki (10, 20, 40, 60 ve 80 mg/L) boyarmadde çözeltileri, stok çözeltilerden seyreltme yapılarak hazırlandı. Boya çözeltilerinin pH ayarları 0,1 N NaOH ve 0,1 N HCl çözeltileri kullanılarak yapıldı.

3.1.3. Deneylerde Kullanılan Aletler

UV-Vis Spektrofotometre (PG Instruments marka, T80 model UV-Visible spektrofotometre); Boyarmaddenin maksimum dalga boyundaki absorbansını okumak için kullanıldı.

Manyetik Karıştırıcı (Dragon Lab MS-H-S); Fotokatalitik giderim çalışmasında belirli bir karıştırma hızını sağlamak amacıyla kullanıldı.

pH Metre (Hanna Instruments HI 2211 pH/ORP Meter); Boya çözeltilerinin pH'sının ayarlanmasında kullanıldı.

Analitik Terazı (Precisa, Series XB220A); Maddelerin hassas bir şekilde tartılmasında kullanıldı.

Sıcaklık Kontrollü Su Banyosu(PTC-2); Fotokatalitik giderim çalışmasında belirli bir sıcaklığın çalışılmasında ve sıcaklığın sabit tutulmasında kullanıldı.

Ultrasonic Banyo (Lab Companion UC-10);Titanyum levhaların temizlenmesinde ve çözeltilerin hazırlanmasında kullanıldı.

Doğru Akım Cihazı (DC PowerSupply MCH-305D-II); Nanotüp elde etmek için kullanıldı.

Mikropipet (Microlit); Numunelerin alınmasında kullanıldı.

Cam Malzemeler; Çeşitli ebatlarda, beherler, mezürler, pipetler, petri kabı ve santrifüj tüpleri kullanıldı.

UV Lamba (Osram HNS 9W OFR PL-S 9W-2P UV-C (254 nm)); Fotokatalitik giderim işleminde ışık kaynağı olarak kullanıldı.

Çalışma Elektrotu; 0,2 mm kalınlığındaki titanyum levha elektrotu çalışma elektrotu olarak kullanıldı.

Alan Etkili – taramalı Elektron Mikroskopu (FE-SEM ZEİSS/SUPRUSSELİ); Elektrotların yüzey morfolojilerinin analizi için kullanıldı.

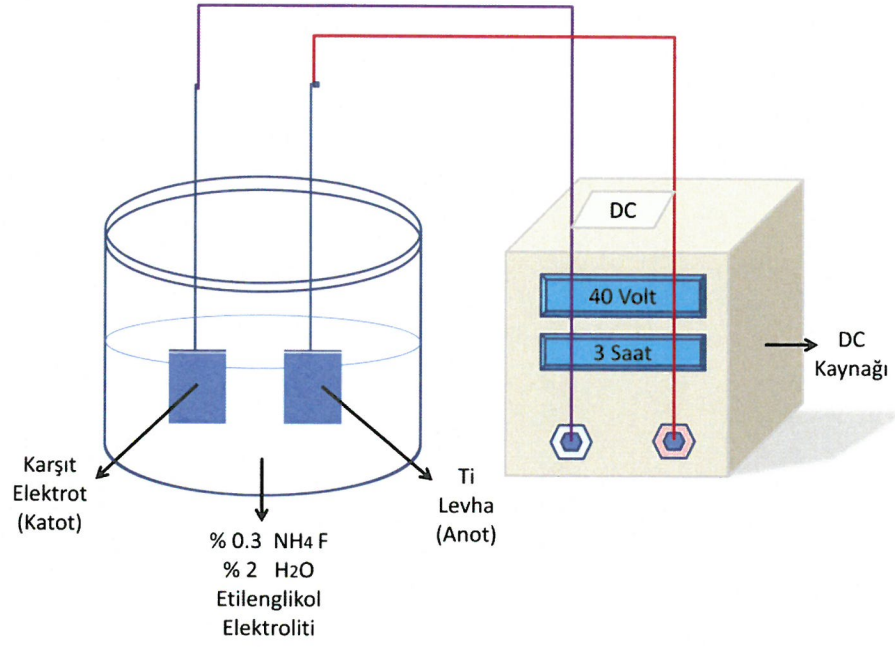
XRD Karakterizasyon (X- Işını Kırınımı (Rigaku smart luk)); Kristal yapıların analizi için kullanıldı.

3.2. METOT

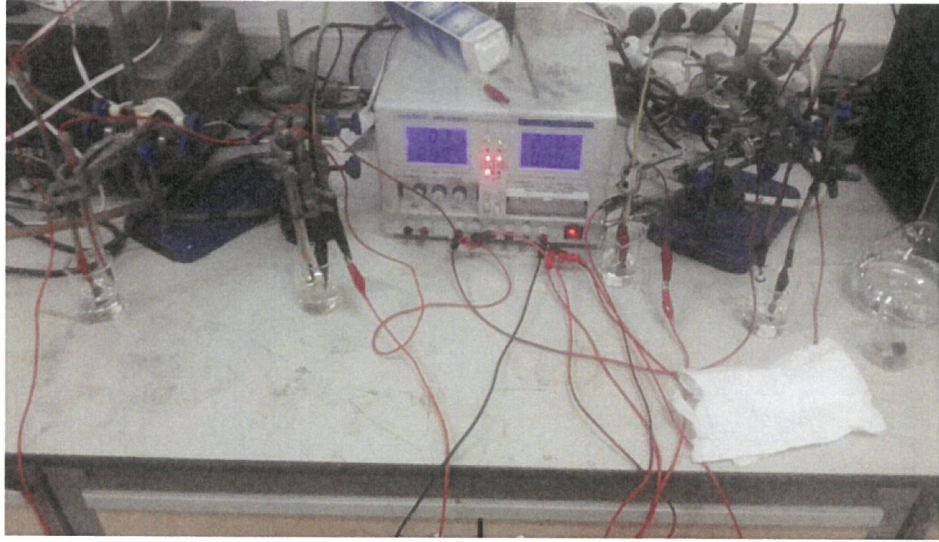
3.2.1. Titanyum Levhadan TiO₂ Nanotüp Üretimi

TiO₂ nanotüp (TiO₂-Nt) üretim düzeneği Şekil 3.2’de ve üretimde kullanılan cihaz ise Resim 3.1’ te gösterilmiştir. Titanyum levha 1 x 1,5 cm boyutlarında kesildi ve yüzeylerini nanotüple kaplamak için zımparalanarak pürüzsüz yüzey elde edildi. Daha sonra Ti levhalar ultrasonik banyoda sırasıyla aseton, izopropanol (2-propanol), metanol ve saf su ile temizlendi. Temizlenen titanyum levhalar % 0,3 NH₄F, % 2 H₂O ve etilenglikol çözeltisi içerisinde 3 saat boyunca anodizasyon işlemine maruz bırakıldı. Anodizasyon işleminde Ti levha anot olarak, Pt levha elektrot katot olarak kullanılmıştır. 3 saat sonra elde edilen Ti/TiO₂ elektrotlar, 450 °C’de 1 saat ısıtılma maruz bırakılarak anataz formunun oluşması sağlandı ve daha sonra hacimce 1/3 oranında HF/HNO₃ hazırlanan çözeltiliye daldırılarak kapalı TiO₂-Nt yüzeylerinin açılması sağlandı daha sonra saf su ile yıkandı. Yüzeyi nanotüple kaplanan ve kaplanmadan önceki Ti levhalar ise Resim 3.2’de gösterildi.

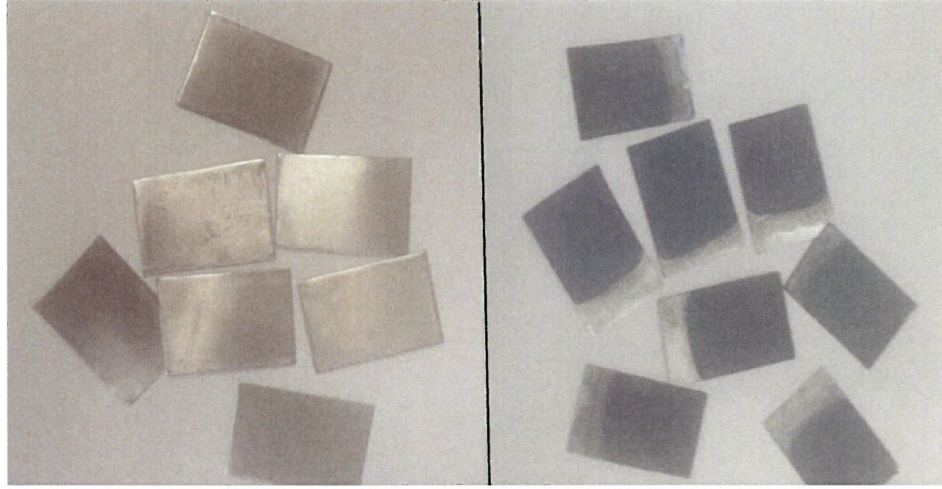
TiO₂-Nt ince filmin kütlelerinin belirlenmesi: Titanyum levha üzerinde oluşturulan TiO₂-Nt ince filmin yüzeyden çıkarılması ve tartılması gerekmektedir. Bunun için 40 V da 3 saat boyunca üretilen TiO₂-Nt elektrotlar 450 °C’de 1 saat boyunca ısıtılma maruz bırakıldıktan sonra anodizasyon çözeltisine daldırılarak 60 V da 3 dk boyunca anodizasyon işlemine maruz bırakılmış daha sonra 3:1 HNO₃:HF çözeltisine daldırılıp çıkarıldıktan sonra yüzeyde oluşan TiO₂ membran 0,0025 gram olarak tartılmıştır.



Şekil 3.2. TiO₂-Nt üretim düzeneğinin şematik görünümü



Resim 3.1. Laboratuvar ortamında titanyum levhadan TiO₂-Nt üretim düzeneği

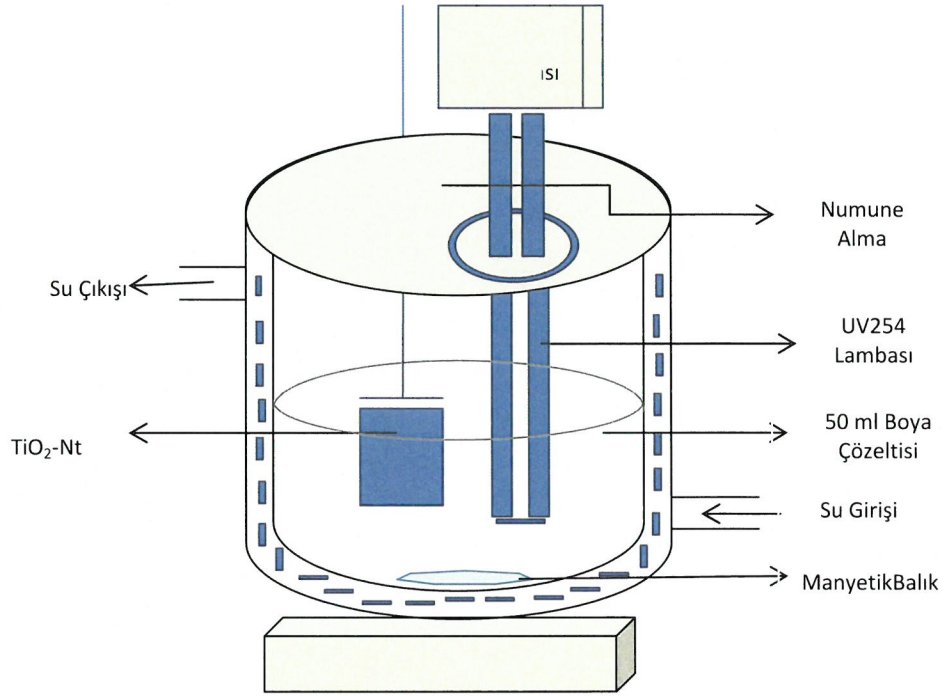


Resim 3.2. (a) Yüzeyi temizlenen titanyum levha (1,5 x 1cm boyutunda),
(b) yüzeyi TiO₂-Nt ile kaplanan Ti levha.

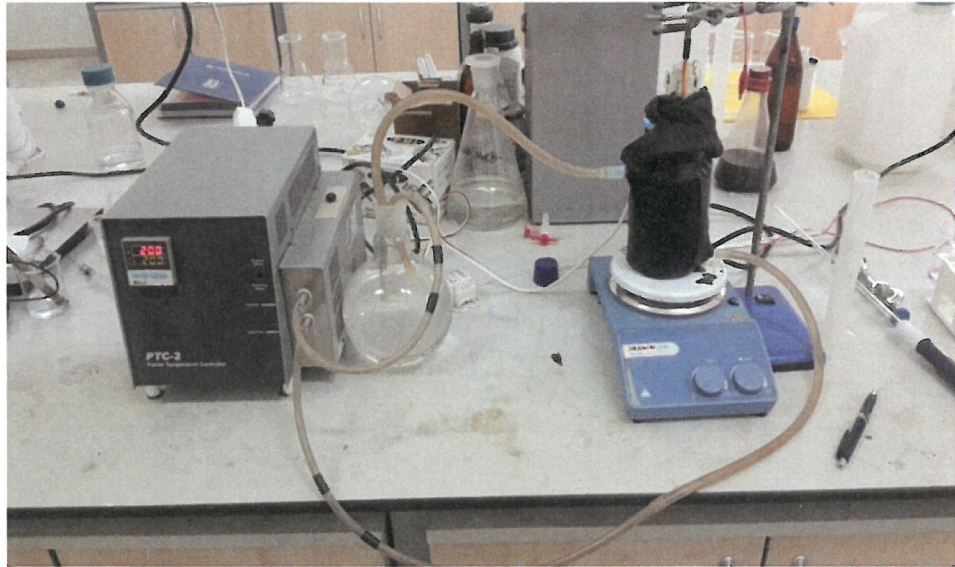
3.2.2. Fotokatalitik Giderim Deneyleri

Fotokatalitik giderim deneyleri TiO₂-Nt kullanılarak farklı konsantrasyon, pH ve sıcaklıklarda incelendi. Deneylerde 1 nanotüp (yüzeydeki TiO₂ ince film kütlesi 0,0025 g) ve 50 mL boyar madde çözeltisi kullanıldı. Boyar maddenin maksimum absorbansı UV-Visible spektrofotometre cihazında maksimum dalga boyunda $\lambda_{\max} = 558 \text{ nm}$ 'de ölçüldü. Fotokatalitik giderim üzerine konsantrasyon etkisi 20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L'lik boyar madde çözeltileri kullanılarak araştırıldı. RBV-5R'nin fotokatalitik giderimi her bir konsantrasyon için 30 °C'de ve pH=3'te gerçekleştirildi. Boyar maddenin fotokatalitik giderim üzerine pH'ın etkisi 30 °C'de pH 3, 5, 6.30 (doğal pH), 8 ve 10' da çalışıldı. Boyar maddenin fotokatalitik giderimi üzerine sıcaklığın etkisi pH=3' te 20 mg/L baz alınarak 20, 30, 40 ve 50 °C'de çalışıldı. TiO₂ nanotüpün yeniden kullanımı için deneyler ise pH=3'te, 30 °C sıcaklıkta 20 mg/L konsantrasyon için gerçekleştirildi. Fotokatalitik giderim deney düzeneği şematik olarak Şekil 3.3'te ve kullanılan sistem Resim 3.3'te gösterilmiştir.

0,001 M, 0,01 M ve 0,1 M H₂O₂ ortamında UV ışığı altında fotokatalitik giderim deneyleri 30°C' de ve doğal pH 6,30 da 20 mg/L konsantrasyon için 50 mL çözeltiler kullanılarak 15, 30 ve 60 dakika sürelerde gerçekleştirildi.



Şekil 3.3. Fotokatalitik giderim deney düzeneğinin şematik görünümü



Resim 3.3. Laboratuar ortamında gerçekleştirilen fotokatalitik giderim deneyi

3.2.3. Fotokatalitik Giderimle Çözelti Ortamından Uzaklaştırılan Boyar Madde Miktarlarının Hesaplanması

Fotokatalitik giderimle çözelti ortamından uzaklaştırılan boyar maddenin % fotokatalitik giderim değerleri eşitlik 3.2.1'den hesaplandı. TiO₂-Nt ince filmin birim kütlesi tarafından uzaklaştırılan miktarlar (yani, TiO₂-Nt ince filmin kapasitesi) ise eşitlik 3.2.2' den hesaplandı.

$$\% \text{ degradasyon} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (3.2.1)$$

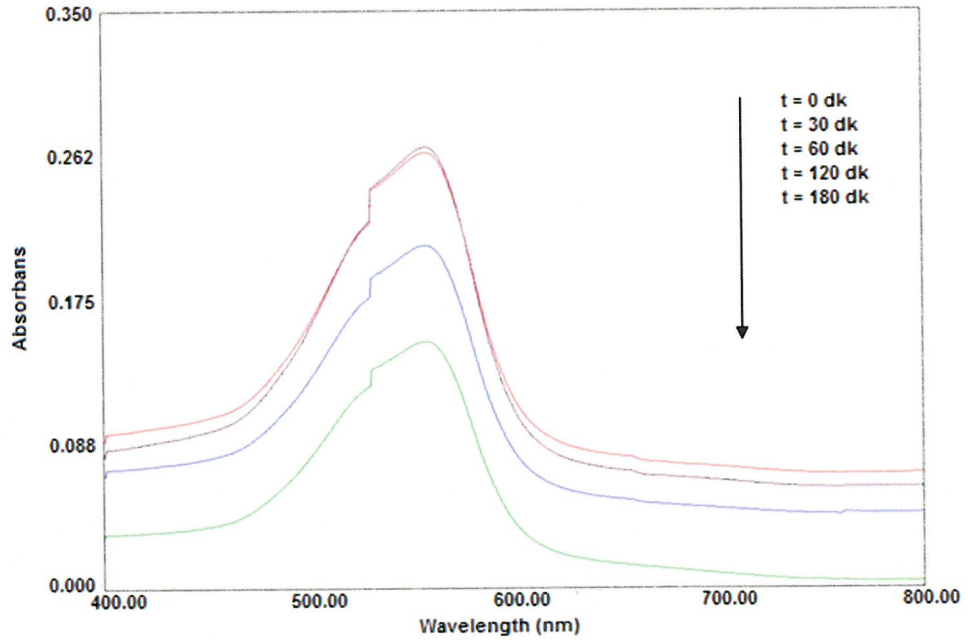
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (3.2.2)$$

Burada; C_0 : Boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu(mg/L), C_e : Giderim sonrası çözültide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L), V : Kullanılan çözelti hacmi (L), m : TiO₂-Nt ince filmin kütlesi (g). q_e : Fotokatalitik giderim sonucunda TiO₂-Nt ince filmin kapasitesi (yani, mg/g olarak TiO₂-Nt ince filmin birim kütlesi tarafından uzaklaştırılan boyar madde miktarı).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmada katalizör olarak kullanılan TiO_2 -Nt film, titanyum levha üzerinde doğru akım kaynağı ile iki elektrot anodizasyon tekniği kullanılarak % 0,3 NH_4F ve % 2 H_2O içeren etilen glykol elektrolitinde 40 V ta 3 saatte üretildi. Üretilen TiO_2 -Nt elektrotlara ısı işlem uygulayarak anataz formunun oluşumu sağlandı. Elde edilen elektrotun yüzey karakterizasyonu için SEM, XRD ve BET yüzey analizleri gerçekleştirildi. Elde edilen bu elektrotların 254 nm UV ışığında RBV-5Rboyar maddesinin giderimindeki fotokatalitik etkisi incelendi ve ayrıca UV ışığı olmadan da fotodegradasyon araştırıldı. Katalitik etkinliğe boyar madde konsantrasyonu, fotodegradasyon süresi, çözelti pH'sı ve sıcaklığının etkisi incelendi, TiO_2 levhanın ayrıca yeniden kullanımı ve H_2O_2 'nin etkisi araştırıldı.

4.1. RBV-5R'nin UV-Vis Spektrumları

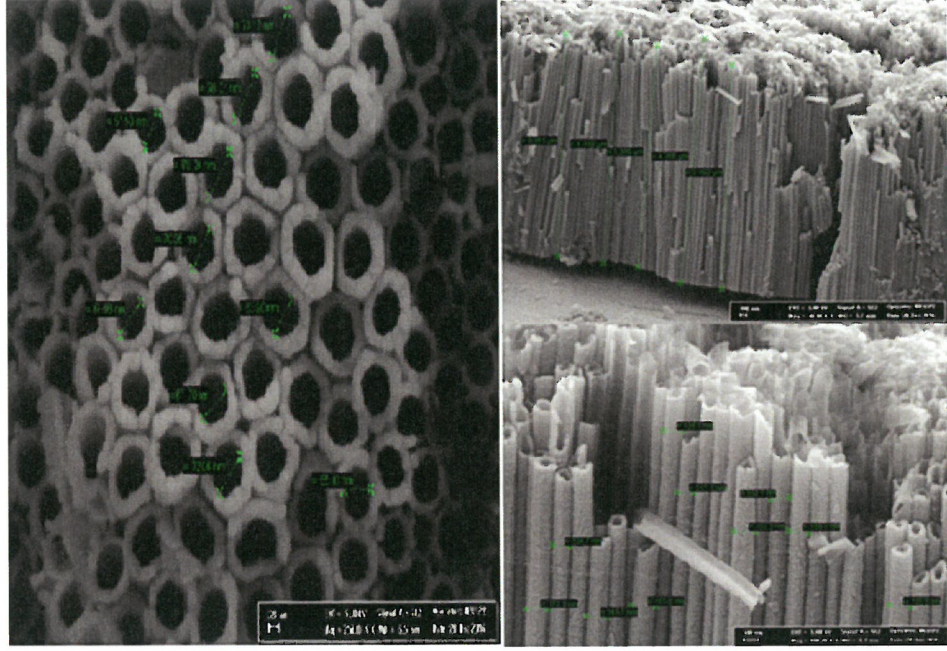


Şekil 4.1.Farklı sürelerde RBV-5R'nin TiO_2 -Nt ile fotokatalitik giderim sonrası alınan UV-Visible spektrumları (20 ppm, 30 °C, doğal pH: 6,30)

Şekil 4.1’de RBV-5R’nin $t=0$ anında yani UV ışığı olmadan ve 254 nm UV ışığı altında belirli aralıklar ile (180. dakikaya kadar) yapılan çalışmada gerçekleşen fotokatalitik degradasyonun absorbands spektrumları verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi boyar maddenin UV ışığı altında 20 mg/L konsantrasyonda, $pH = 3$ ’te $20^{\circ}C$ ’ de artan süre ile absorbands spektrumunun şiddetinde azalma gözlenmiştir. Bu da boyanın fotokatalitik gideriminin artan süreyle arttığını göstermektedir.

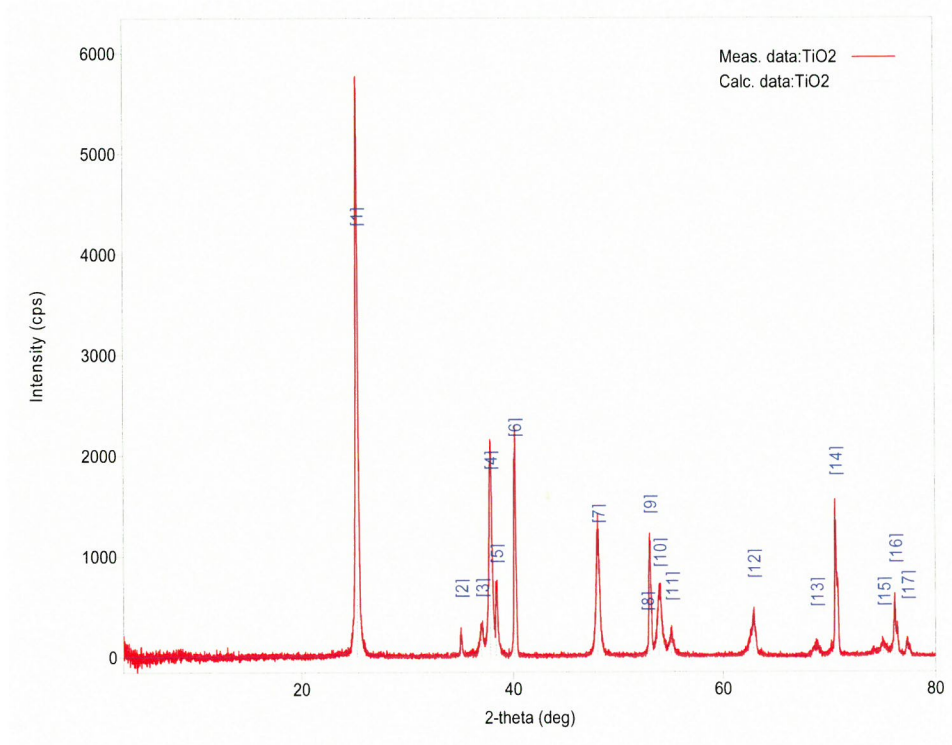
4.2. TiO₂ Nanotüpün SEM, XRD ve BET Yüzey Analizleri

TiO₂-Nt yüzey karakterizasyonu için SEM, XRD ve BET yüzey analizleri gerçekleştirildi. Anodizyon sonrası elde edilen TiO₂-Nt’lerin yüzey ve kesit FE–SEM görüntüleri Şekil 4.2’de sunulmuştur. Şekil 4.2’de de görüldüğü gibi ortalama $69,62 \pm 5$ nm por çapına sahip düzenli sıvalı ve üst yüzeyi açık nanotüplerin titanyum levha yüzeyinde oluşturduğu belirlenmiştir. Elde edilen TiO₂-Nt’lerin uzunluğu ise ortalama $3,98 \pm 0,1$ nm olarak tespit edilmiştir. Anodizyon yöntemiyle TiO₂-Nt’lerin oluşum mekanizması bir seri adımdan meydana gelmektedir. Nanotüp tabakasının gelişimindeki ilk adım ince ve kompakt TiO₂ tabakasının oluşumudur ve kompakt TiO₂ tabakasının kimyasal olarak çözülmesi por oluşum morleri olarak görev yapacak olan küçük çukurlar oluşturur. Çukur ve porların gelişimi ile poroz bir film tabakasının oluşumunun ardından titanyum oksidasyonu ve porlar arasındaki metalik kısımların etkili çözülmesi sonucu nanotüp yapıların oluşumu gözlenir (Pakes ve ark., 2003).



Şekil 4.2. Anadizyon yöntemiyle oluşturulan $\text{TiO}_2\text{-Nt}$ 'lerin üst ve kesit FE-SEM görüntüleri

$\text{TiO}_2\text{-Nt}$ 'ün XRD spektrumu Şekil 4.3'te verilmiştir. Şekil 4.3'ten de görüldüğü üzere, Ti/TiO_2 nanotüp elektrot için $36,02^\circ$, $38,34^\circ$, $40,11^\circ$, $52,96^\circ$, $62,87^\circ$, $70,59^\circ$, $76,18^\circ$ 2θ değerlerine karşılık gelen sırasıyla (100), (002), (101), (200), (102), (110), (103), (112) hegzagonal ve kübik titanyum yönelimlerine ait piklerin mevcut olduğu belirlenmiştir. Ek olarak tipik anataza ait karakteristik pikler belirlenmemiştir. $\text{TiO}_2\text{-Nt}$ 'ün XRD sonuçları $2\theta = 25,27^\circ$, $36,96^\circ$, $37,78^\circ$, $48,01^\circ$, $53,9^\circ$, $55,04^\circ$, $62,87^\circ$, $68,78^\circ$, $75,06^\circ$ ve $76,181^\circ$ olan anataz TiO_2 'nin tetragonal fazının sırasıyla (101), (103), (004), (200), (105), (211) (204), (116), (215) ve (301) kristal düzlemlerine karşılık gelen tipik difraksiyon piklerinin mevcudiyetini göstermiştir.



Şekil 4.3. TiO₂-Nt'ün XRD spektrumu

Anataz (101) difraksiyon piki temel alınarak Scherrer eşitliği kullanılarak ortalama partikül boyutu hesaplanmıştır (Hidalgo ve ark.,2014):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

Eşitlikteki D kristal boyutu, k bir sabit 0,89, X-ray dalga boyu (1,54 Å), β: TiO₂ piklerinin yarı maksimum genişliği (FWHM) ve θ kırılma açısıdır. Birim hücre sabitleri 'a' ve 'c', ve birim hücre hacmi "V" aşağıdaki formüllerden hesaplanmıştır

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.2)$$

$$V = a^2 \times c \quad (4.3)$$

Burada (hkl), d kafes düzlemlerinin Miller indeksini, kafes düzlemlerin düzlemler arası aralığını gösterir. TiO₂-NTs elektrot için hesaplanan örgü (kafes) parametreleri 'a' ve 'c'

değerleri standart değerler ile kıyaslandığında oldukça uyumlu olduğu belirlenmiştir.(Wahi ve ark., 2006).

Çizelge 4.1. TiO₂-NT elektrotların XRD sonuçlarından hesaplanan yapısal parametreler

	Anataz TiO ₂ -NTs*			
	Örgü sabitleri (Å)		D (nm)	V (Å ³)
	a	c		
1S-Ti/TiO ₂	3,791	9,517	31,687	136,74

*Anataz TiO₂ için standart değerler a = b = 3,783 Å and c = 9,510 (JCPDS Card no 04-0477).

Yüzeyden çıkarma yöntemi; 40 V da 3 saat boyunca üretilen TiO₂ nanotüp elektrotlar 450 derecede 1 saat boyunca ısıtılarak maruz bırakıldıktan sonra anodizasyon çözeltisine daldırılarak 60 V da 3 dk boyunca anodizasyon işlemine maruz bırakılmış daha sonra 3:1 HNO₃:HF çözeltisine daldırılıp çıkarıldıktan sonra yüzeyde oluşan TiO₂ membran 0,0025 gram olarak tartılmıştır

Diğer taraftan, TiO₂-Nt'ün BET yüzey analiz sonuçlarından spesifik yüzey alanının 0,74 m²/g ve por hacminin ise 0,00507 cm³/g olduğu bulunmuştur.

4.3. Boyar Maddenin Fotokatalitik Giderim Üzerine Sürenin Etkisi

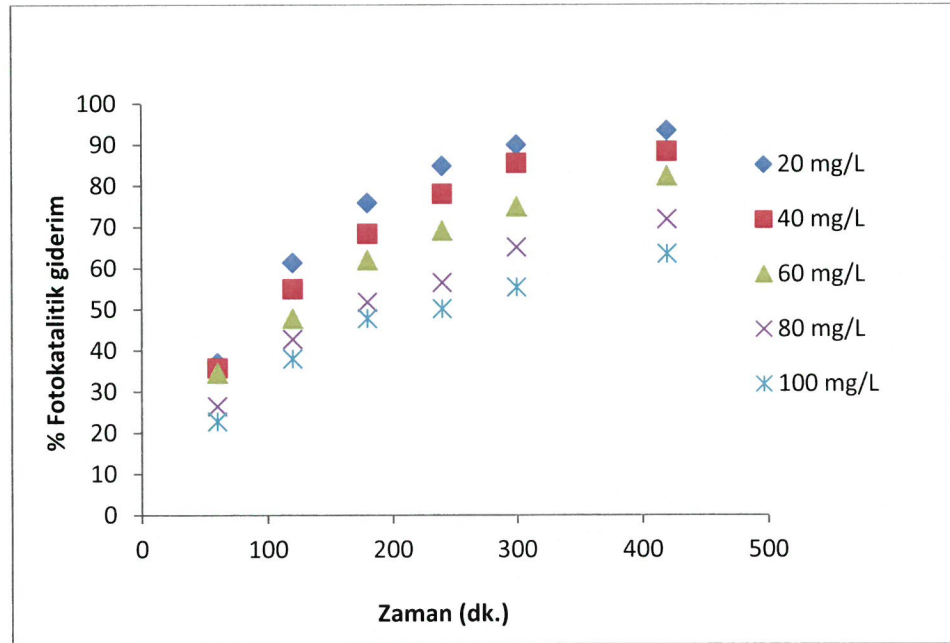
RBV-5R'nin fotokatalitik giderim üzerine sürenin etkisi, farklı konsantrasyon, pH ve sıcaklık için 60, 120, 180, 240, 300 ve 420. dakikalarda incelendi. En fazla giderimin 420. dakikada meydana geldiği görüldü.

4.4. Boyar Maddenin Fotokatalitik Giderim Üzerine Konsantrasyonunun Etkisi

RBV-5R'nin sulu ortamda fotokatalitik giderimi, TiO₂-Nt kullanarak 254 nm UV ışığı altında 30°C ve pH 3'de 20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L'lik konsantrasyonlarda çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2 ve Şekil 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Farklı konsantrasyonlar için TiO₂-Nt kullanarak RBV-5R'nin % fotokatalitik giderim değerleri

t (dk)	20 mg/L	40 mg/L	60 mg/L	80 mg/L	100 mg/L
60	37,02	35,74	34,51	26,45	22,78
120	61,35	54,96	47,79	42,76	38,00
180	75,85	68,37	61,97	51,73	47,75
240	84,80	78,05	69,11	56,47	50,14
300	89,92	85,52	74,95	65,06	55,33
420	93,37	88,30	82,32	71,83	63,42



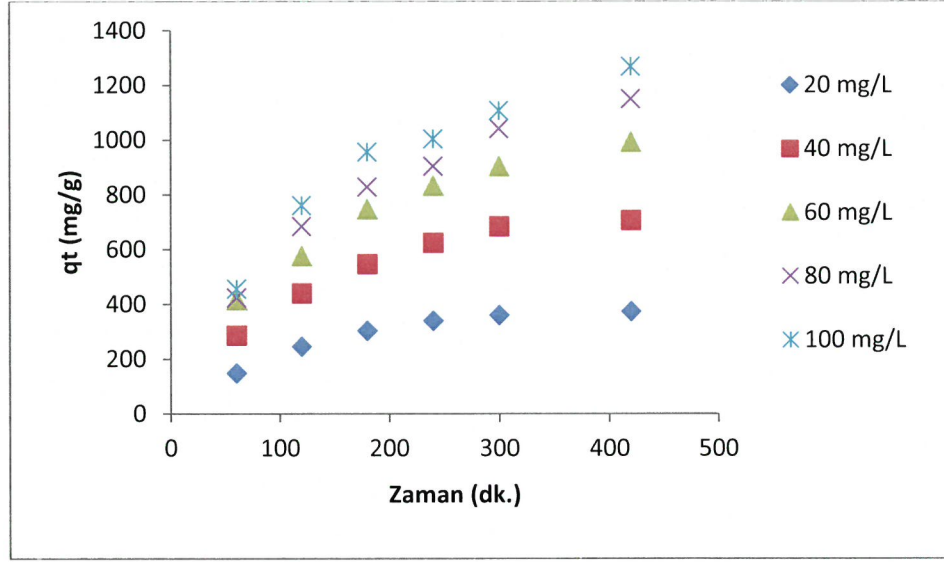
Şekil 4.4. TiO₂-Nt kullanarak RBV-5R'nin % fotokatalitik giderim üzerine konsantrasyonun etkisi (T:30 °C, pH:3, W/V: 0,0025 g/50 mL).

Çizelge 4.2’de de görüldüğü gibi, tüm konsantrasyonlar için fotodegradasyon süresinin boyar maddenin % fotokatalitik giderim değerlerinde bir artış olduğu gözlenmiştir. Diğer taraftan artan konsantrasyon ile % fotokatalitik giderim değerlerinde bir azalma gözlenmiştir. Yani fotokatalitik giderim yüzdesinin düşük konsantrasyonlarda daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Örneğin, 60. dakikada RBV-5R’nin fotokatalitik giderimi 20 mg/L için % 37,02 iken 100 mg/L için % 22,78 olarak belirlenmiştir. 420. dakikada en yüksek fotokatalitik giderim ise 20 mg/L için % 93,37 iken 100 mg/L için % 63,42 olarak belirlenmiştir. Artan boyar madde konsantrasyonu ile % fotokatalitik giderimin azalması şu şekilde açıklanabilir. Sistem iki fazdan oluşmaktadır. $\cdot\text{OH}$ radikalleri TiO_2 yüzeyinde adsorbe olmuş olan $\cdot\text{OH}$ iyonları tarafından meydana getirilir. Aynı zamanda organik madde de TiO_2 yüzeyinde adsorbe olmak istediğinden yüzeydeki katalitik boşluklara OH^- iyonlarının geçmesini zorlaştırarak $\cdot\text{OH}$ radikallerinin oluşumunu yavaşlatır. TiO_2 -Nt yüzeyinde boya konsantrasyonunun artması UV ışığının ulaşmasını ve $\cdot\text{OH}$ radikali oluşumunu azalttığından dolayı konsantrasyon arttıkça % giderim azalır (Yılmaz, 2013).

Diğer taraftan Ti levha üzerindeki TiO_2 -Nt ince filmin kapasite değerleri (yani, TiO_2 -Nt’ün birim kütlesi başına mg/g olarak giderilen boyar madde miktarları) Çizelge 4.3’de, elde edilen grafikler ise Şekil 4.5’te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Farklı konsantrasyonlar için TiO_2 -Nt ince filmin kapasite değerleri (mg/g)

t (dk)	20 mg/L	40 mg/L	60 mg/L	80 mg/L	100 mg/L
60	148,10	285,94	415,78	423,34	455,74
120	245,40	439,70	575,90	684,16	760,08
180	303,40	547,00	746,66	827,68	955,08
240	339,20	624,40	832,66	903,60	1002,86
300	359,68	684,22	903,02	1041,00	1106,66
420	373,50	706,44	991,90	1149,42	1268,50



Şekil 4.5. TiO₂-Nt ince kapasitesi üzerine başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi (T: 30°C, pH: 3, W/V: 0,0025 g/50 mL)

Elde edilen değerlere dikkat edilirse, TiO₂-Nt ince filmin kapasite değerleri artan fotokatalitik giderim süresiyle ve konsantrasyonla artmıştır. Örneğin, TiO₂-Nt ince filmin birim kütlesi tarafından giderilen boyar madde miktarları 60. dakikada 20 mg/L için 148,10 mg/g iken 100 mg/L için 455,74 mg/g olarak belirlenmiştir. 420 dakikada ise 20 mg/L için 373,50 mg/g iken, 100 mg/L için 1268,50 mg/g olarak belirlenmiştir.

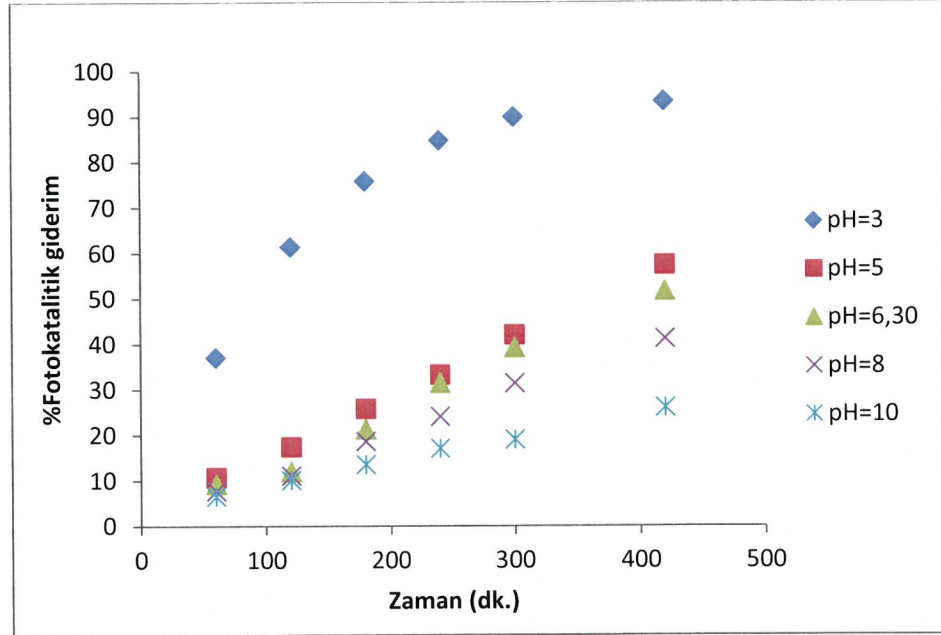
4.5. Boyar Maddenin Fotokatalitik Giderim Üzerine pH'nın Etkisi

TiO₂-Nt ile gerçekleştirilen fotodegradasyon ortamında ortamının pH'sı oldukça önemlidir. Çünkü ortam pH sının TiO₂ yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar sonucu OH⁻ radikallerinin üretiminde de önemli rolleri vardır. Ortamda bulunan H⁺ ve OH⁻ iyonları TiO₂ yüzeyini ve boyar maddenin fotodegradasyonla renk giderimini etkilemektedir. Burada, boyar maddenin fotokatalitik giderim üzerine pH'sının etkisini belirlemek için 3, 5, 6,30 (doğal pH), 8 ve 10'luk pH değerlerinde çalışmalar yapıldı. pH değerini ayarlamak için seyreltik HCl ve NaOH çözeltileri kullanıldı. Fotokatalitik giderimin en fazla olduğu pH 3'te % 93,37 değeri elde edilmiştir. Bu nedenle optimum pH = 3 olarak

belirlendi. Elde edilen % fotokatalitik giderim değerleri Çizelge 4.4'te çizilen grafik ise Şekil 4.6'da gösterildi

Çizelge 4.4. Farklı pH'larda TiO₂-Nt kullanarak RBV-5R'nin % fotokatalitik giderim değerleri

t (dk.)	pH=3	pH=5	pH=6.30	pH=8	pH=10
60	37,02	10,68	9,19	7,63	6,465
120	61,35	17,40	11,92	11,00	10,03
180	75,85	25,75	21,27	18,54	13,48
240	84,80	33,23	31,40	24,00	16,98
300	89,92	42,03	39,20	31,34	18,93
420	93,37	57,42	51,67	41,15	25,99



Şekil 4.6. TiO₂ - Nt kullanarak RBV-5R'nin % fotokatalitik giderim üzerine pH'nın etkisi (C₀: 20 mg/L, T: 30 °C W/V: 0,0025 g/50 mL).

Şekil 4.6'da görüldüğü gibi % fotokatalitik giderim en fazla pH=3'te en az pH=10'da gerçekleşmiştir. Fotokatalitik giderim süresinin artmasıyla ise % fotokatalitik giderimin arttığı görülmüştür. Örneğin, 60. dakikada fotokatalitik giderimin pH 3, 5, 6,30, 8 ve

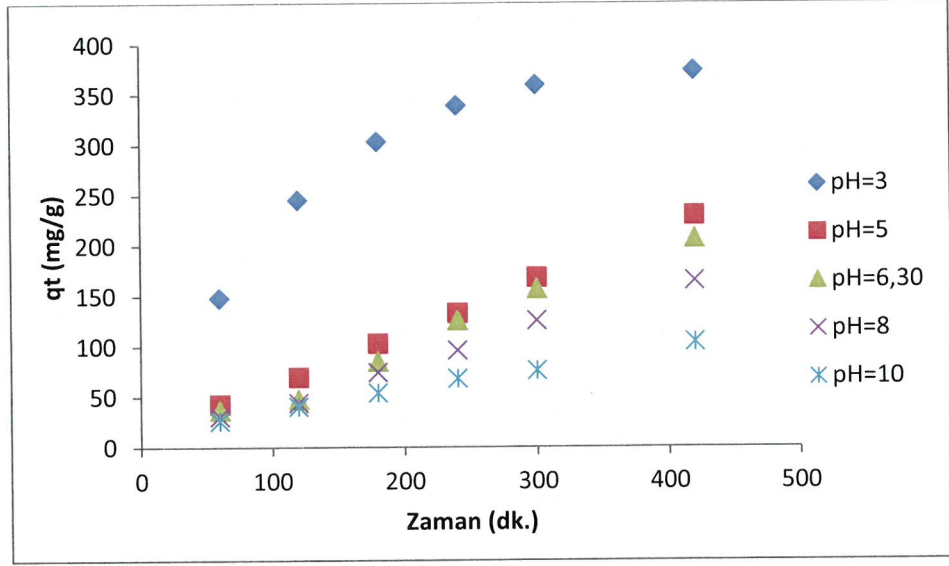
10'da sırasıyla % 37,02, % 10,68, % 9,19, % 7,63, % 6,46 olduğu, 420. dakikada ise maksimum fotokatalitik giderimin sırasıyla % 93,37, % 57,42 % 51,67, % 41,15 ve % 25,99 olduğu belirlenmiştir.

pH değıştikçe TiO₂'in yüzeyindeki yük özellikleri değıştiğinden TiO₂ yüzeyi boya moleküllerinin giderimini de etkilemektedir. Asitlik karakteri arttıkça TiO₂-Nt yüzeyi pozitif yüklenecek ve OH⁻ iyonları ile kaplanacaktır. pH değeri arttıkça ortamdaki OH⁻ iyonlarının derişimi azalacağından ·OH radikalleri de azalacaktır. Bu da fotokatalitik giderimin azalmasına neden olur (Yılmaz, 2013).

Diğer taraftan, farklı pH'larda elde edilen TiO₂-Nt ince filmin kapasite değeri Çizelge 4.5' te ve bu değere göre çizilen grafik Şekil 4.7' de gösterildi.

Çizelge 4.5. Farklı pH'larda TiO₂-Nt ince filmin kapasite değeri (mg/g)

Zaman t(dk.)	pH=3	pH=5	pH=6.30	pH=8	pH=10
60	148,10	42,74	36,76	30,52	25,86
120	245,40	69,60	47,68	44,00	40,12
180	303,40	103,02	85,10	74,18	53,92
240	339,20	132,94	125,62	96,00	67,94
300	359,68	168,12	156,8	125,36	75,74
420	373,50	229,68	206,70	164,60	103,98



Şekil 4.7. TiO₂-Nt ince filmin kapasitesi üzerine başlangıç pH'sının etkisi (C₀: 20 mg/L, T: 30°C W/V: 0,0025 g/50 mL)

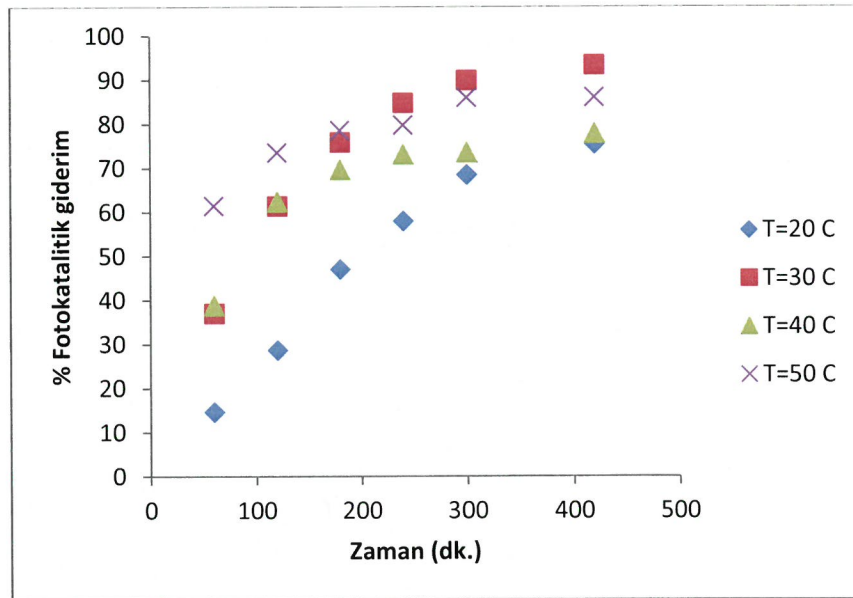
Elde edilen değerlere dikkat edilirse, TiO₂-Nt ince filmin kapasite değerleri artan pH ile artmıştır. Örneğin, 60. dakikada fotokatalitik giderimin pH 3, 5, 6,30, 8 ve 10'da sırasıyla 148,10, 42,74, 36,76, 30,52 ve 25,86 mg/g olduğu belirlenmiştir. 420. dakikada ise giderilen maksimum boyar madde miktarlarının pH 3, 5, 6,30, 8 ve 10' da sırasıyla 373,50, 229,68, 206,70, 146,60 ve 103,98 mg/g olduğu belirlenmiştir.

4.6. Boyar Maddenin Fotokatalitik Giderimi Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın fotokatalitik giderime etkisi, 20 mg/L başlangıç konsantrasyonunda ve pH = 3' te 20, 30, 40 ve 50°C'de yapılan deneysel çalışmalar ile gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda TiO₂-Nt kullanarak elde edilen RBV-5R'nin % fotokatalitik giderim değerleri Çizelge 4.6' te ve bu değerlere göre çizilen grafik ise Şekil 4.8'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.6. Farklı sıcaklıklarda TiO₂-Nt kullanarak RBV-5R'nin % fotokatalitik giderim değerleri

t (dk.)	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
60	14,65	37,025	38,81	61,41
120	28,68	61,35	62,33	73,50
180	46,99	75,85	69,60	78,56
240	57,95	84,80	73,11	79,73
300	68,43	89,92	73,5	85,97
420	75,41	93,37	77,85	86,02



Şekil 4.8. TiO₂-Nt kullanarak RBV-5R'nin % fotokatalitik giderimi üzerine sıcaklığın etkisi (C₀: 20 mg/L, pH: 3, W/V: 0,0025 g/50 mL).

Şekil 4.8'de görüldüğü gibi % fotokatalitik giderimin 120. dakikaya kadar sıcaklık arttıkça arttığı, 120. dakikadan sonra ise 420. dakikaya kadar en fazla fotokatalitik giderimin 30 °C' de meydana geldiği görülmektedir. Örneğin, 60. dakikada fotokatalitik

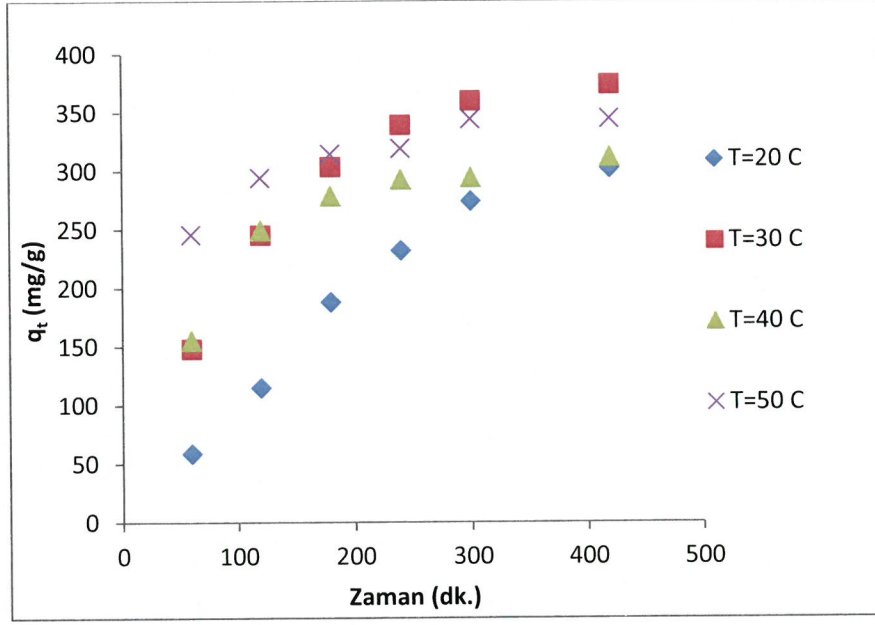
giderimin 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda fotokatalitik giderimin sırasıyla % 14,65, % 37,025, % 38,81 ve % 61,415 olduğu belirlenmiştir. 420. dakikada maksimum fotokatalitik giderimin ise 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda sırasıyla % 75,41, % 93,37, % 77,85 ve % 86,05 olduğu bulunmuştur. Bu değerlere dikkat edilirse, 120. dakikadan sonra 30 °C'den daha yüksek bir sıcaklığın fotokatalitik giderim etkinliğini düşürdüğü görülmektedir.

Fotokatalitik reaksiyonlarda, genellikle fotokatalizör yüzeyinde bulunan elektron boşluk çiftlerinin tekrar birleşme hızları sıcaklık arttıkça artmaktadır. Yük çiftlerinin tekrar birleşmeleri yüksek sıcaklıkta yüzeyde gerçekleşen tepkimelerin oluşumunu engelleyerek fotokatalitik aktiviteyi azaltır. Ayrıca yüzeyde adsorplanan moleküller desorpsiyon hızlarını da artırmakta ve oluşan radikal miktarını azaltmaktadır (Yılmaz, 2013).

Diğer taraftan, TiO₂-Nt ince filmin kapasitesi üzerine sıcaklığın etkisi için elde edilen değerler Çizelge 4.7' te ve bu değerlere göre çizilen grafikler Şekil 4.9' de gösterildi.

Çizelge 4.7. Farklı sıcaklıklarda TiO₂-Nt'ün kapasite değerleri (mg/g)

t (dk.)	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
60	58,60	148,10	155,24	245,66
120	114,72	245,40	249,32	294,00
180	187,98	303,40	278,40	314,26
240	231,80	339,20	292,44	318,94
300	273,72	359,68	294,00	343,88
420	301,64	373,50	311,40	344,10



Şekil 4.9. TiO₂-Nt'ün kapasitesi üzerine sıcaklığın etkisi (C₀: 20 mg/L, pH: 3, W/V: 0,0025 g/50 mL)

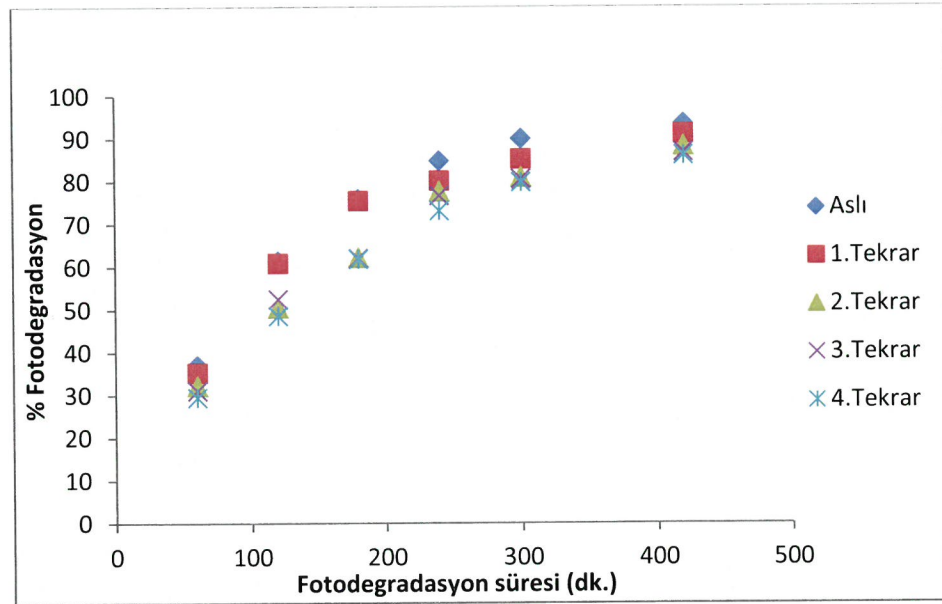
Elde edilen değerlere dikkat edilirse, TiO₂-Nt ince filmin kapasitesinin 120. dakikaya kadar artan sıcaklıkla arttığı, 120. dakikadan sonra ise 420. dakikaya kadar giderilen en fazla boyar madde miktarlarının 30 °C' de meydana geldiği görülmektedir. Örneğin, TiO₂-Nt ince filmin kapasitesinin 60. dakikada 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda sırasıyla 58,60, 148,10, 155,24 ve 245,66 mg/g olduğu belirlenmiştir. 420. dakikada kapasitenin 20, 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarda sırasıyla 301,64, 373,50, 311,40 ve 344,10 mg/g olduğu bulunmuştur. Bu değerlere dikkat edilirse, TiO₂-Nt ince filmin en yüksek kapasite değeri 30 °C' de elde edilmiştir.

4.7. TiO₂ -Nt'ün Yeniden Kullanımı

TiO₂-Nt'ü yeniden kullanımı için 5 tekrarlı çalışma yapıldı. Yapılan çalışmada RBV-5R'nin % fotokatalitik giderim değerleri Çizelge 4.7'de, TiO₂ ince filmin kapasite değerleri (mg/g) ise Çizelge 4.8'de verildi. Bu değerlere göre çizilen grafikler ise sırasıyla Şekil 4.10 ve Şekil 4.11' de gösterildi.

Çizelge 4.7. RBV-5R'nin % fotokatalitik gideriminde TiO₂-Nt'ün tekrar kullanımı için elde edilen değerler

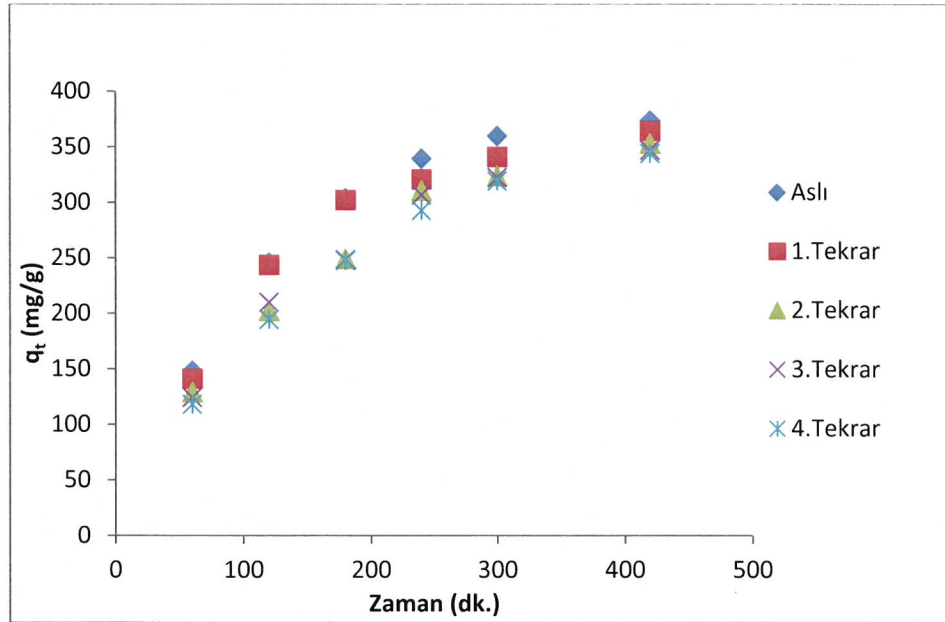
t (dk)	Aslı	1.Tekrar	2. Tekrar	3.Tekrar	4.Tekrar
60	37,02	35,27	32,18	31,01	29,46
120	61,35	60,86	50,50	52,44	48,55
180	75,85	75,44	62,19	62,00	62,80
240	84,80	80,12	77,61	76,61	73,11
300	89,92	85,19	80,90	80,51	79,73
420	93,37	91,03	91,035	86,72	85,97



Şekil 4.10. RBV-5R'nin % fotokatalitik giderimi üzerine TiO₂-Nt'ün tekrar kullanımının etkisi (C₀: 20mg/L, pH: 3, T:30^oC, W/V: 0,0025g/50mL).

Çizelge 4.8. TiO₂-Nt'ün kapasitesi üzerine tekrar kullanımın etkisi

t (dk)	Aslı	1.Tekrar	2.Tekrar	3.Tekrar	4.Tekrar
60	148.1	141.08	128.74	124.06	117.84
120	245.4	243.46	202.02	209.78	194.22
180	303.4	301.78	248.78	248,00	247.22
240	339.2	320.5	310.44	306.46	292.44
300	359.68	340.76	323.62	322.06	318.94
420	373.5	364.14	352.8	346.9	343.88

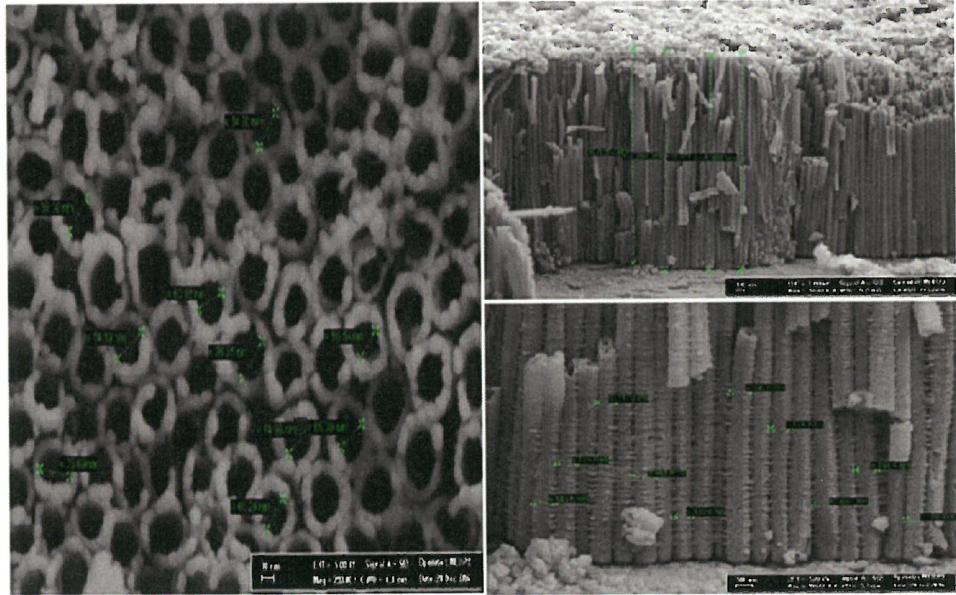


Şekil 4.11. TiO₂-Nt ince filmin kapasitesi üzerine TiO₂-Nt'ün tekrar kullanımının etkisi (C₀: 20 mg/L, pH: 3, T:30°C, W/V: 0,0025 g/50 mL)

Elde edilen çizelge ve şekillerden de görüldüğü üzere, TiO_2-Nt 'ün 60 ve 420. dakikalar arasındaki % fotokatalitik giderim değerleri ilk kullanım için %37 ile % 93,37 arasında iken, 1. tekrarda % 35,27 ile % 91,03, 2. tekrarda % 32,185 ile % 88,20, 3. tekrarda % 31,01 ile % 86,72 ve 4. tekrarda % 29,46 ile % 85,97 olduğu belirlendi. 420. dakikadaki maksimum % fotokatalitik giderimin ilk kullanımda %93,37 olduğu, 1, 2, 3 ve 4. tekrar kullanımlarda ise sırasıyla % 91,03, % 88,20, % 86,72 ve % 85,97 şeklinde az da olsa azalmalar gösterdiği belirlendi.

Diğer taraftan 420. dakikadaki TiO_2-Nt ince filmin kapasite değerleri ilk kullanımda 373,50 mg/g iken ve 1, 2, 3 ve 4. tekrar kullanımlarda sırasıyla 364,14 mg/g, 352,80 mg/g, 346,90 mg/g ve 343,88 mg/g olarak belirlendi.

Bu sonuçlardan anlaşıldığı üzere TiO_2-Nt 'ün ilk kullanımdan itibaren 4. tekrara kadar kullanılabilceği görüldü. 4 tekrarlı fotokatalitik giderim sonrası TiO_2-Nt 'lerin üst ve kesit FE-SEM görüntüleri ise Şekil 4.12'de gösterildi. Şekil 4.12'ye dikkat edilirse TiO_2-Nt 'lerin yapısında herhangi bir deformasyonun olmadığı ve yapının korunduğu görülmüştür.



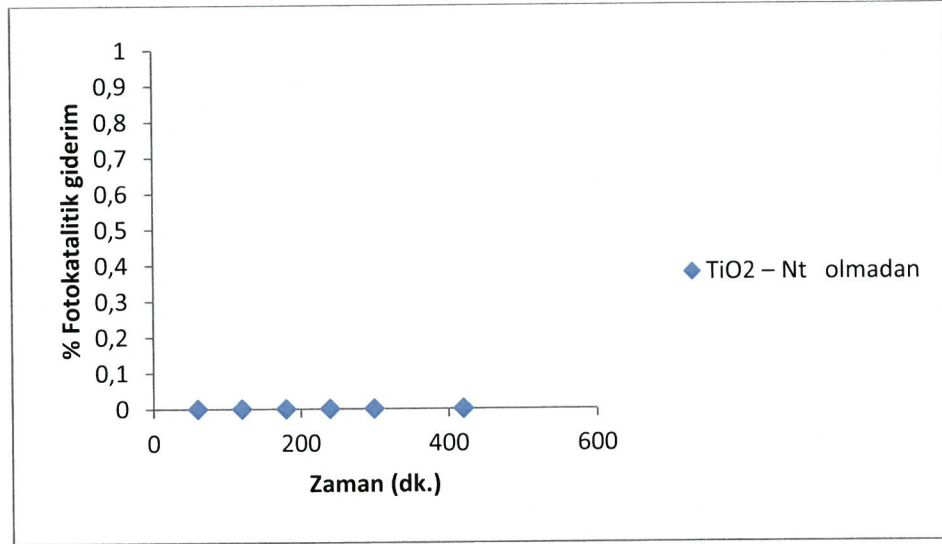
Şekil 4.12. 4 tekrarlı fotokatalitik giderim sonrası TiO_2-Nt 'lerin üst ve kesit FE-SEM görüntüleri (C_0 : 20mg/L, pH: 3, T:30°C)

4.8. TiO₂-Nt Olmadan UV Işığı Altında Fotokatalitik Giderim

TiO₂-Nt olmadan RBV-5R, UV ışığına 420. dakikaya kadar maruz bırakıldı. RBV-5R'nin herhangi bir giderime uğramadığı ve renginin aynen kaldığı ve bozulmadığı gözlemlendi. Sonuçlar Çizelge 4.9'da ve Şekil 4.13'de gösterildi.

Çizelge 4.9. TiO₂-Nt olmadan UV ışığı altında RBV-5R'nin % fotokatalitik giderim değerleri

t (min)	% Giderim
60	0
120	0
180	0
240	0
300	0
420	0



Şekil 4.13. TiO₂-Nt olmadan UV ışığı altında RBV-5R boyar maddesinin %fotokatalitik giderimi (C₀ :20 mg/L, pH:3, T:30°C)

4.9. TiO₂Kullanarak UV Işığı Altında Fotokatalitik Giderim

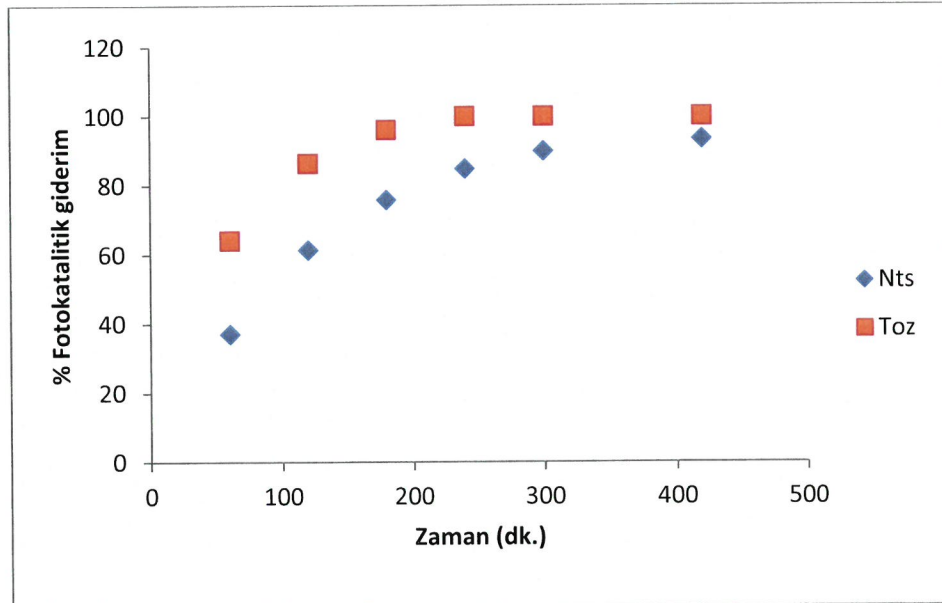
Heterojen fotokatalitik degradasyon sistemlerinde organik maddelerin degradasyonlarının gerçekleşmesi için ışık/yarı iletken/O₂ üçlüsünün sistemde bir arada bulunması gerekir (Yılmaz, 2013). Toz TiO₂'ten 0,0025 g kullanarak UV ışığı altında RBV-5R'nin 20 mg/L, pH = 3 ve T = 30°C'de giderimi 60 ile 420. dakikalar arasında

incelendi. Elde edilen % fotokatalitik giderim değerleri izelge 4.9’da verildi. Ayrıca toz TiO₂’nin kapasite değerleri (TiO₂’nin birim gramı tarafından giderilen boyar madde miktarları) izelge 4.10 verilmiştir. Aynı zamanda elde edilen bu değerler izelge 4.9 ve izelge 4.10’da TiO₂-Nt ile elde edilen değerlerle karşılaştırıldı.

Çizelge 4.9. Toz TiO₂ ve TiO₂-Nt kullanarak elde edilen RBV-5R’nin % fotokatalitik giderim değerleri

t (dk.)	TiO ₂ -Nt	Toz TiO ₂
60	37,02	64,14
120	61,35	86,42
180	75,85	96,10
240	84,8	100
300	89,92	100
420	93,37	100

Çizelge 4.9’a dikkat edilirse, toz haldeki TiO₂’nin kullanımı ile elde edilen giderimin TiO₂-Nt’ün sağladığı giderimden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. TiO₂-Nt ve toz TiO₂ kullanarak RBV-5R’nin % fotokatalitik giderimleri grafik edilerek Şekil 4.14’de gösterilmiştir.

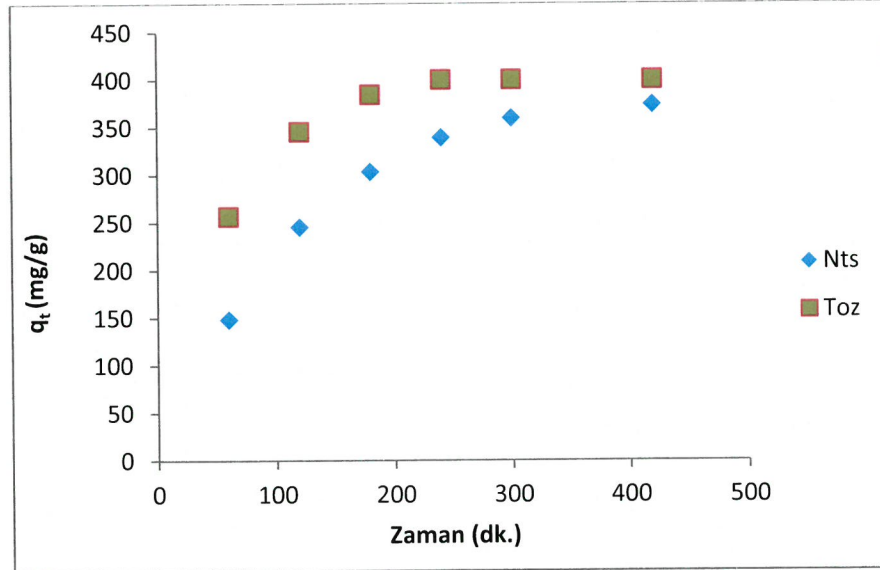


Şekil 4.14. TiO₂-Nt ve toz TiO₂ kullanarak RBV-5R’nin % fotokatalitik giderimi (C₀ :20 mg/L, pH:3, T:30°C)

Çizelge 4.10. TiO₂ tozu ve TiO₂-Nt'ün kapasite değerleri (mg/g)

t (dk.)	TiO ₂ -Nt	TiO ₂
60	148,10	256,58
120	245,40	345,70
180	303,40	384,42
240	339,20	400
300	359,68	400
420	373,50	400

Çizelge 4.10'a dikkat edilirse, toz haldeki TiO₂'nin fotokatalitik kapasitesinin TiO₂ - Nt'ün fotokatalitik kapasitesinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Toz TiO₂'nin fotokatalitik gideriminin, TiO₂-Nt'ünkünden daha fazla olması yüzey alanının daha büyük olmasına ve bu nedenle boyar madde etkileşiminin daha fazla olmasına atfedilebilir. TiO₂-Nt ve toz TiO₂ kapasiteleri (mg/g) Şekil 4.15' da gösterilmiştir.



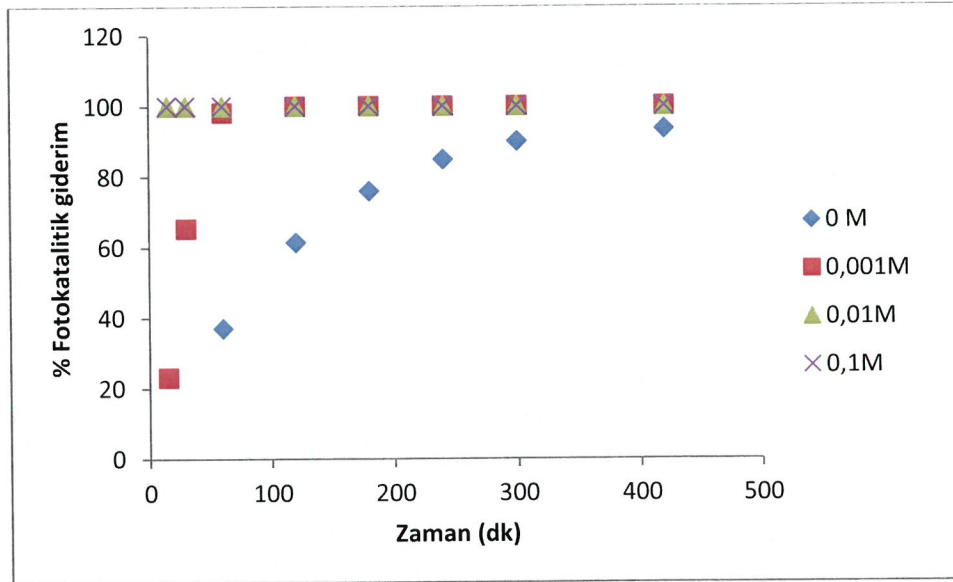
Şekil 4.15. TiO₂-Nt ve toz TiO₂ kullanarak RBV-5R'nin fotokatalitik giderimi (C₀: 20 mg/L, pH: 3, T: 30 °C)

4.9. H₂O₂ Ortamında Fotokatalitik Giderim

TiO₂-Nt'ün RBV-5R'nin H₂O₂ varlığında (30 °C' de doğal pH = 6,30 ve 20 mg/L' lik konsantrasyonda) fotokatalitik giderimi incelendi. Elde edilen değerler Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.12' de, grafikler ise Şekil 4.16 ve Şekil 4.17' de gösterildi.

Çizelge 4.11. Farklı konsantrasyona sahip H₂O₂ varlığında % fotokatalitik giderim değerleri

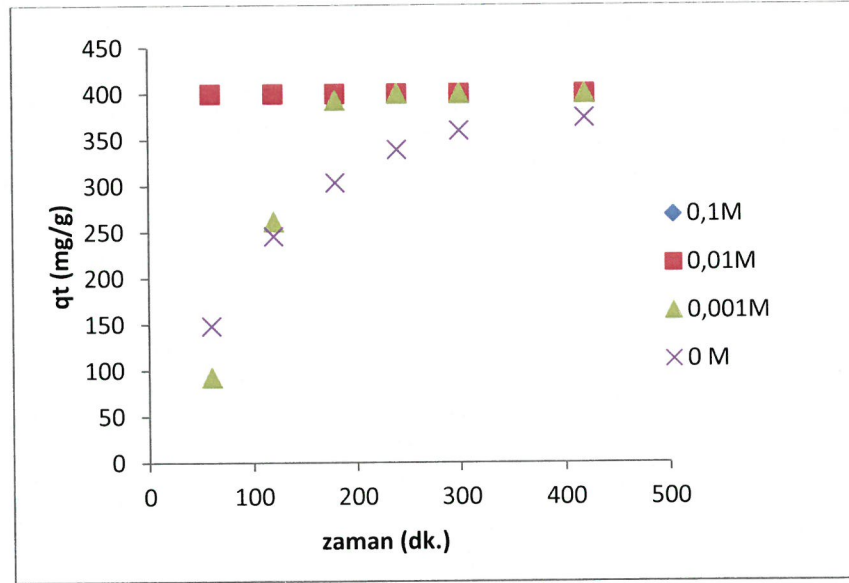
t (min)	0,1M	0,01M	0,001M	0 M
15	100	100	23,115	
30	100	100	65,34	
60	100	100	98,225	37,025
120	100	100	100	61,35
180	100	100	100	75,85
240	100	100	100	84,8
300	100	100	100	89,92
420	100	100	100	93,375



Şekil 4.16. TiO₂-Nt tarafından RBV-5R'nin % fotokatalitik giderimi üzerine H₂O₂ konsantrasyonunun etkisi (C₀: 20 mg/L, doğal pH: 6,30, T: 30 °C)

Çizelge 4.12. Farklı konsantrasyona sahip H₂O₂ varlığında TiO₂-Nt ince filmin kapasite değerleri (mg/g)

t (min)	0,1M	0,01M	0,001M	0 M
60	400	400	92,46	148,1
120	400	400	261,36	245,4
180	400	400	392,9	303,4
240	400	400	400	339,2
300	400	400	400	359,68
420	400	400	400	373,5



Şekil 4.17. RBV-5R'nin fotokatalitik gideriminde TiO₂-Nt ince filmin kapasitesi üzerine H₂O₂ konsantrasyonunun etkisi

Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.12'de görüldüğü gibi 30 °C sıcaklıkta ve doğal pH = 6,30'da 20 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonu için 0,1 M ve 0,01 M H₂O₂ varlığında fotokatalitik giderimin 15 dakika içerisinde % 100 olduğu, 0,001 M H₂O₂ varlığında ise 60 dakikada % 98,22 olarak gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu durum hidrojen peroksitli ortamda fotodegradasyonun yani fotokatalitik giderimin çok daha etkili olduğunu göstermektedir. Bu yüksek etkinin nedeni, hidrojen peroksit TiO₂-Nt'ün yüzeyinde daha fazla sayıda hidroksit radikalinin (\cdot OH) oluşumuna neden olmakta ve oluşan bu \cdot OH radikalleri de güçleri ile boyar maddeyi oksidasyona uğratarak renginin giderilmesini sağlamaktadır (Yılmaz, 2013).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, RBV-5R boyar maddesinin fotokatalitik giderimi TiO_2 -Nt kullanılarak incelenmiştir. Fotokatalitik giderim üzerine çözelti konsantrasyonu, pH, sıcaklık ve süresinin etkisi incelenmiştir. Deneyler sonucunda, TiO_2 -Nt kullanarak RBV-5R'nin maksimum fotokatalitik gideriminin 20 ve 100 mg/L'lik konsantrasyonlar için % 63 ile % 93 arasında olduğu belirlenmiştir.

Farklı pH'larda yapılan çalışmada ise en yüksek fotokatalitik giderimin pH = 3'te meydana geldiği görülmüştür. Farklı sıcaklıklarda yapılan çalışmada ise en yüksek fotokatalitik giderimin 30°C de meydana geldiği görülmüştür. TiO_2 -Nt olmadan UV ışığı altında ise herhangi bir giderim gözlenmemiştir. Bu nedenle RBV-5R'nin sulu ortamdan giderilmesi için TiO_2 -Nt'ün oldukça etkili olduğu görülmüştür. Ayrıca, TiO_2 -Nt'ün 4 tekrara kadar kullanılabilirdiği belirlenmiştir.

Diğer taraftan 30 °C sıcaklıkta ve doğal pH = 6,30'da 20 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonu için H_2O_2 varlığında yapılan fotodegradasyonun çok daha etkili olduğu görülmüştür. 0,1 M ve 0,01 M H_2O_2 varlığında fotokatalitik giderimin 15 dakika içerisinde % 100 olarak, 0,001 M H_2O_2 varlığında ise 60 dakikada % 98,22 ve 120. dakikada % 100 olarak gerçekleştiği belirlenmiştir.

Sonuç olarak, TiO_2 -Nt'ün RBV-5R boyar maddesinin fotokatalitik giderim yöntemi ile renginin giderilmesinde dört tekrara kadar kullanılabilirdiği belirlenmiş olup, TiO_2 -Nt'ün tercih edilebilir olduğunu ortaya koymuştur. Tekrar kullanım özelliği TiO_2 -Nt elektrotunun mükemmel bir dayanıklılık ve kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir. TiO_2 -Nt'ün fotokatalitik giderimde oldukça etkili olduğu ve çevreye zararsız bir fotokatalizör olabileceği söylenebilir. Ayrıca, diğer boyar maddelerin de TiO_2 -Nt kullanarak fotokatalitik giderimde kullanılabilirdiği kanaatine varılmıştır.

6. KAYNAKLAR

- Anpo, M., Kawamura, T., Kodama, S., Maruya, K., Onishi, T., 1988. Photocatalysts on Ti-Al binary metal oxides: Enhancement of the photocatalytic activity of TiO₂ species. *Journal of Physical Chemistry*, 92: 438-440.
- Bahnemann, D.W., Bockelmann, D., Goslich, R., 1991. Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions. *solar energy materials*, 91: 564-583.
- Baran, E., Yazici, B., 2016. Effect of different nano-structured Ag doped TiO₂-NTs fabricated by electrodeposition on the electrocatalytic hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41: 2498-2511.
- Baykal, B., "Fonksiyonlaştırılmış Nano TiO₂ Sentezi Ve Fotokatalitik Uygulamaları", Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2015.
- Büyükpınar, Ç., "Yüzeyi Farklı Karboksilik Asitlerle Modifiye Edilerek Yeni TiO₂ Fotokatalizörlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011.
- Fang, D., Huang, K., Liu, S., Li, Z., 2008. Electrochemical properties of ordered TiO₂ nanotube loaded with Ag nano-particles for lithium anode material. *Journal of Alloys and Compounds*, 464: L5-L9.
- Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D.A., 2000. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1:1-21.
- Fujishima, A., Hashimoto K., Watanabe, T., TiO₂ photocatalysis, fundamentals and applications, BKC, Inc Publishers, Japan, 1999.
- Fujishima, A., Honda, K., 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238: 37-38.

Frank, S.N., Bard, A.J., 1977. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solution at TiO₂ powder. *Journal of American Chemical Society*, 99 (1): 303-304.

Grimes, C.A., 2007. Synthesis ve application of highly-ordered arrays of TiO₂ nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, 17: 1451–1457.

He, C., Yu, Y., Hu, X., Larbot A., 2002. Influence of silver doping on the photocatalytic activity of titania films. *Applied Surface Science*, 200: 239-247.

Hidalgo, D., Messina, R., Sacco, A., Manfredi, D., Vankova, S., Garrone, E., Saracco, G., Hernandez, S. 2014. Thick mesoporous TiO₂ films through a solegel method involving a non-ionic surfactant: characterization and enhanced performance for water photo-electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39: 21512–21522.

Hirano, M., Nakahara, C., Ota, K., Tanaike, O., Inagaki M., 2003. Photoactivity and phase stability of ZrO₂-doped anatase-type TiO₂ directly formed as nanometer-sized particles by hydrolysis under hydrothermal conditions. *Journal of Solid State Chemistry*, 170: 39-47.

Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W. ve Bahnemant, D.W., 1995. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Review*, 95: 69-96.

Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., Herrmann, J.M. 2001. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 31: 145-157.

Irie, H., Watanabe, Y., Hashimoto, K., 2003. Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO₂-xN_x powders. *Journal of Physical Chemistry B*, 107: 5483-5486.

Jiang, H. ve Gao, L., 2003. Enhancing the UV inducing hydrophilicity of TiO₂ thin film by doping Fe ions. *Materials Chemistry and Physics*, 77: 878-881.

Lee, H.Y., Park, Y.H., Ko, K.H., 2000. Correlation between surface morphology and hydrophilic/hydrophobic conversion of MOCVD-TiO₂ films. *Langmuir*, 16:7289-7293.

Li, Z., Hou, B., Xu, Y., Wu D., Sun Y., Hu W., Deng F., 2005. Comparative study of sol-gel- hydrothermal and sol-gel synthesis of titania-silica composite nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry*, 178: 1395-1405.

Machida M., Norimoto K., Watanabe T., Hashimoto K., Fujishima A., 1999. The Effect of SiO₂ addition in super-hydrophilic property of TiO₂ photocatalyst. *Journal of Materials Science*, 34: 2569 - 2574.

Matthews, R.W., McEvoy, S.R., 1992. Photocatalytic degradasyon of phenol in presence of near-UV illuminated titanium dioxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 64: 231- 246.

Matthews, R.W., 1986. Photocatalytic oxidation of chlorobenzene in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Journal of Catalysis*, 97(2): 565-568.

Matthews, R.W., 1988. Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide. *Journal of Catalysis*, 111(2): 264-272.

Mert, E.H., "TiO₂'nin Fotokatalitik Aktivitesinin Artılması Askorbik Asit İle Modifiye Edilen TiO₂'nin Karakterizasyonu ve Hidrokinonun Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonunun Modellemesi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.

Miyauchi, M., Nakajima, A., Watanabe, T., Hashimoto, K., 2002. Photoinduced hydrophilic conversion of TiO₂/WO₃ layered thin films. *Chemistry of Materials*, 14: 4714-4720.

Moon, S.C., Mametsuka, H., Tabata, S., Suzuki, E., 2000. Photocatalytic production of hydrogen from water using TiO₂ and B/TiO₂. *Catalysis Today*, 58: 125-132.

Mutluay, H., Demirak, A., 1996, Su Kimyası, Beta Yayını. Ankara.

Ollis, D.F., Al-Ekabi H., 1993. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier, Amsterdam.

Ollis, D.F., Pelizetti, E., Serpone, N., 1991. Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environmental Science and Technology*, 25(9): 1522-1529.

Pakes, A., Thompson, G.E., Skeldon, P., Morgan, P.C., 2003. Development of porous anodic films on 2014-T4 aluminium alloy in tetraborate electrolyte. *Corrosion Science*, 45: 1275-1287.

Sever, S. “İkili Ametal Katkılı Görünür Işık Duyarlı TiO₂ Fotokatalizörlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Aktivitesi”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü , 2011.

Sivlim T., “Süspansiyon olarak ve polimere yüklenmiş TiO₂ ile 4-Klorofenol giderimi” Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011.

Uğurlu, M., Karaoğlu, H., 2009. Removal of some compounds from bleached kraft mill effluent by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as photocatalyst. *Environmental Science and Pollution Research*, 16: 265-273.

Uzal, N., Yılmaz, L., Yetiş, Ü., 2005. İndigo boyama atıklarının ön arıtımı, kimyasal çöktürme ön filtrasyon süreçlerinin karşılaştırılması. 24-26 Kasım 2005, İstanbul, 6. Ulusal Çevre Müh. Kongresi, 429-437.

Rajeshwar, K., Osugi, M.E., Chanmanee, W., Chenthamarakshan, C.R., Zaroni, M.V.B., Kajitvichyanukul, P. and Krishnan-Ayer, R. 2008. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. *Journal of Photochemistry and Photobiology C:Photochemistry Reviews*, 9: 171-192.

Subramanian, V., Wolf, E.E., Kamat, P.V., 2004. Catalysis with TiO₂/Gold nanocomposites. Effect of metal particle size on the fermi level equilibration. *Journal of the American Chemical Society*, 126: 4943-4950.

Tanguay, J.F., Suib, S.L., Coughlin, R.W., 1989. dichloromethane photodegradation using titanium catalysts. *Journal of Catalysis*, 117 (2): 335-347.

Wahi, R.K., Liu, Y.,Falkner, J.C. Colvin, V.L. 2006. Solvothermal synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanocrystals with ultrahigh surface area. *Journal of Colloid and Interface Science*, 302: 530-536.

Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M., Watanabe, T., 1997. Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature*, 388: 431–432.

Watanabe, T., Nakajima, A., Wang, R., Minabe, M., Koizumi, S., Fujishima, A., Hashimoto, K., 1999. Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass. *Thin Solid Films*, 351: 260-263.

Yılmaz, O. “Aktif Karbon Üzerine TiO₂ Yüklenecek Aktif Materyal (TiO₂/AC) Üretimi, Kimyasal ve Fotokatalitik Oksidasyonla Tekstil Atık Suyunun Dekolarizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2013.

Yu, J.C., Yu, J.G., Ho, W.K., Jiang, Z., ve Zhang, L., 2002a. Effects of F⁻ doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders. *Chemistry of Materials*, 14: 3808-3816.

Yu, J.G., Yu, J.C., Cheng, B. and Zhao, X., 2002b. photocatalytic activity and characterization of the sol-gel derived Pb-doped TiO₂ thin films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 24: 39-48.

Zhang, X., Zhang, F. and Chan, K.Y., 2006. The Synthesis of Pt-modified titanium dioxide thin films by microemulsion templating, their characterization and visible-light photocatalytic properties. *Materials Chemistry and Physics*, 97: 384-389.

Zheng, S.K., Wang, T.M., Hao, W.C., and Shen, R., 2002. Improvement of photocatalytic activity of TiO₂ thin film by Sn ion implantation. *Vacuum*, 65: 155-159.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hatice MUHSİNOĞLU ÖZOĞLU
Doğum Yeri : GAZİANTEP
Doğum Tarihi : 29.10.1990
E-Posta : h.muhsinoglu@hotmail.com
Yabancı Dili : İngilizce

EĞİTİM DURUMU (Okul, Mezuniyet Yılı, Şehir)

Ortaöğretim : Gaziantep Lisesi, 2009, Gaziantep
Lisans : Kilis 7 Aralık Üniversitesi, 2013, Kilis
Yüksek Lisans : Kilis7 Aralık Üniversitesi