



**METAL KATKILI TiO₂- GRAFEN AEROJEL
NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU, FOTOKATALİTİK
AKTİVİTELERİ VE FOTOKOROZYONU**

Fatma Sema ÖZPEKER

Metalurji ve Malzeme Anabilim Dalı

Prof. Dr. Derya TEKİN

2022

(Her hakkı saklıdır.)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**METAL KATKILI TiO₂-GRAFEN AEROJEL NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU, FOTOKATALİTİK AKTİVİTELERİ VE
FOTOKOROZYONU**

(Metal Doped TiO₂-graphene Aerogel Nanocomposite Materials Synthesis and
Characterization, Photocatalytic Activities and Photocorrosion)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatma Sema ÖZPEKER

Danışman: Prof. Dr. Derya TEKİN

Erzurum
Ocak, 2022



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Graduate School of Natural and
Applied Sciences

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü
TEZ KABUL VE ONAY TUTANAĞI

**METAL KATKILI TiO₂-GRAFEN AEROJEL NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU, FOTOKATALİTİK AKTİVİTELERİ VE
FOTOKOROZYONU**

Prof. Dr. Derya TEKİN danışmanlığında, Fatma Sema ÖZPEKER tarafından hazırlanan bu çalışma, 10/01/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Malzeme Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof.Dr. Derya Tekin <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Danışman:	Prof.Dr. Derya Tekin <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Doç.Dr.Çağlar Yüksel <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Doç. Dr. Hikmet Çiçek <i>Erzurum Teknik Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır

Enstitü Yönetim Kurulunun
.../.../.... tarih ve sayılı
kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof.Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN

Enstitü Müdürü

Aslı Islak İmzalıdır

Bu çalışma FBA-2020-8317 projesi kapsamında desteklenmiştir.

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Graduate School of Natural and
Applied Sciences

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ REKTÖRLÜĞÜ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak Prof. Dr. Derya Tekin danışmanlığında sunulan “Metal katkı TiO₂-grafen aerjel nanokompozit malzemelerin sentezi ve Karakterizasyonu, fotokatalitik aktiviteleri ve fotokorozyonu” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	0	30
Kuramsal Temeller	4	30
Materyal ve Yöntem	7	35
Bulgular	2	20
Tartışma	0	20
Tezin Geneli	12	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Sunulan bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ettiğimizi beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Fatma Sema Özpeker	Prof. Dr. Derya Tekin
12.1.2022	12.1.2022
İmza: Aslı Islak İmzalıdır	İmza: Aslı Islak İmzalıdır

* Tez ile ilgili YÖKTEZ’de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/.../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

Enstitü Yönetim Kurulunun/.../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalıŐmayı, değerli bilgi ve katkıları ile yöneten, tezimin her aŐamasında yardımlarını esirgemeyen hocam Sayın Pof. Dr. Derya TEKİN'e en derin saygı ve Őükranlarımı sunarım.

Deđerli hocalarım Sayın ArŐ. Gör. Dr. Hakan KIZILTAŞ'a, Sayın Doktora Öğrencisi Derya BİRHAN'a yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Deđerli arkadaşım Yüksek Lisans Öğrencisi Hatice ÖRNEK'e, destek ve yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olan ve beni bugünlere getiren aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Fatma Sema ÖZPEKER

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

METAL KATKILI TiO₂-GRAFEN AEROJEL NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU, FOTOKATALİTİK AKTİVİTELERİ VE FOTOKOROZYONU

Fatma Sema ÖZPEKER

Danışman: Prof. Dr. Derya TEKİN

Amaç: Son zamanlarda karbon ve metal dopingi TiO₂'ye modifiye edilmesi oldukça ilgi çekmektedir. Amaç nanokompozitin görünür bölgede (VL) yüksek absorpsiyon katsayısına sahip olmasını sağlamakla kalmayıp katkı maddesi ile TiO₂ arasındaki foto indüklemeli yük transferini sağlayarak elektron boşluk çiftlerinin rekombinasyonunu azaltıp fotokatalitik aktiviteyi arttırmaktadır.

Yöntem: Metal katkılı grafen aerojel /TiO₂ nanokompozit malzemelerin sentezi ve karakterizasyonu sol- jel ve hidrotermal sentezi yoluyla incelenecektir. Çalışmada Ag ve Ni metalleri kullanılacaktır. Bu amaçla yapılan sentez taramalı elektron mikroskobu (SEM), X ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FTIR) cihazları kullanılarak karakterizasyonu yapılacaktır.

Bulgular: Uygulama sonucunda elde edilen verilere göre kullanılan Ag, Ni ve grafen aerojel gibi TiO₂'ye katkı sağlayacak yapıda olan katkıların fotokatalitik aktiviteyi artırıp ayrıca fotokorozyon açısından da olumlu sonuçlar meydana getirdiği yapılan deneysel çalışmalarda görülmektedir.

Sonuç: TiO₂, yüksek etkinliği, sertliği, fotokorozyona karşı dayanıklılığı, kimyasal stabilitesi, düşük maliyeti, çevresel uyumluluğu ve yüksek yüzey alanı sebebiyle fotokatalizör olarak oldukça ilgi çekicidir. Son yıllarda yarı-iletken ve metallerin yüzey kimyası, kimyasal reaktivitelerinin ve katalitik aktivitelerinin artırılması bakımından son derece önemli olduğu sonucuna varılmaktadır.

Anahtar Kelimeler: fotokatalitik aktivite, fotokorozyon, TiO₂, grafen aerojel, nanokompozit

Ocak 2022, 83 sayfa

ABSTRACT

MASTER'S THESIS

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION, PHOTOCATALYTIC ACTIVITIES AND PHOTOCORROSION OF METAL REINFORCED TiO₂-GRAPHEN AEROJEL NANOCOMPOSITE MATERIALS

Fatma Sema ÖZPEKER

Supervisor: Prof. Dr. Derya TEKİN

Purpose: Recently, the modification of carbon and metal doping to TiO₂ has attracted a lot of attention. The aim is not only to ensure that the nanocomposite has a high absorption coefficient in the visible region (VL), but also to reduce the recombination of electron-hole pairs and increase the photocatalytic activity by providing photo-induced charge transfer between the dopant and TiO₂.

Method: The synthesis and characterization of metal-doped graphene aerogel/TiO₂ nanocomposite materials will be investigated through sol-gel and hydrothermal synthesis. Ag and Ni metals will be used in the study. Characterization will be made using synthesis scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) devices made for this purpose.

Findings: According to the data obtained as a result of the application, it is seen in the experimental studies that the additives that will contribute to TiO₂, such as Ag, Ni and graphene aerogel, increase the photocatalytic activity and also create positive results in terms of photocorrosion.

Results: TiO₂ is very attractive as a photocatalyst due to its high efficiency, hardness, resistance to photocorrosion, chemical stability, low cost, environmental compatibility and high surface area. In recent years, it has been concluded that the surface chemistry of semiconductors and metals is extremely important in terms of increasing their chemical reactivity and catalytic activities.

Keywords: photocatalytic activity, photocorrosion, TiO₂, graphene aerogel, nanocomposite

January 2022, 83 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
GİRİŞ.....	14
KURAMSAL TEMELLER.....	17
Fotokataliz ve Fotokatalizörler	17
Yarı İletken Fotokatalizörler	19
Katkısız Yarı İletkenler	19
Katkılı Yarı İletkenler	19
n- tipi yarı iletkenler.....	19
p-tipi yarı iletkenler.....	20
Grafen Malzemeler: Kavramlar ve Özellikleri	22
Karbon ve Allotropları	23
Grafit	24
Fullerenler ve karbon nanotüpler	25
Elmas.....	25
Grafen sentezi.....	26
Katman ayırma (eksfoliasyon) yöntemi	26
Kimyasal buhar biriktirme (CVD)	26
Silisyum-Karbür (Epitaksiyel Büyütme)	27
Kimyasal ayrıştırma yöntemi	27
Grafen Oksitin Sentez Yöntemleri	27
Kimyasal oksidasyon	27
Grafen Aerojeller (GA)	28
Titanyum (Ti) Elementi.....	29
TiO ₂ Özellikleri ve Fotokatalitik performansı	29

TiO ₂ 'nin Kristal Yapıları.....	31
TiO ₂ 'nin Oksidasyon – Redüksiyon Reaksiyonları	32
TiO ₂ Yarı İletkenin Kullanım Alanları.....	32
Antibakteriyel uygulamalar.....	33
Pigment endüstrisi.....	33
Hava temizleyici ve koku giderici etkisi	34
Ağır metal giderimi	34
İnorganik bileşiklerin giderimi.....	34
Suyun dezenfektasyonu ve atık suların temizlenmesi.....	34
Fotokatalitik Aktiviteyi Etkileyen Faktörler	34
Yüzey alanı.....	35
Katalizör yüklemesi	35
Sıcaklık.....	35
Ortamın pH'ı.....	35
Uygulanan ışın şiddetinin etkisi	35
TiO ₂ 'nin Modifikasyon Yöntemleri	36
Metal ve metal olmayan anyonik türlerle katkılama.....	36
İnorganik asitlerle modifikasyon.....	36
Fotokatalitik Sistem	36
GA-TiO ₂ Fotokatalizörü.....	37
Gümüş ve Özellikleri (Ag).....	39
Bor ve Özellikleri (B).....	39
Nikel ve Özellikleri (Ni)	39
Kadmiyum ve Özellikleri (Cd).....	39
Polimer Matrisli İnce Film Malzemelerin Üretim Yöntemleri	39
Hidrotermal yöntem	40
Solvotermal yöntem	40
Elektrokimyasal yöntem.....	41
Sol-jel yöntemi	41
MATERYAL VE METOT.....	43
Materyal	43
Grafen oksit sentezinde kullanılan malzemeler	43
Grafen aerojel (GA) sentezinde kullanılan malzemeler.....	43
TiO ₂ 'nin sentezinde kullanılan malzemeler	43

TiO ₂ -Ag sentezinde kullanılan malzemeler	43
GA-TiO ₂ -Ag sentezinde kullanılan malzemeler	43
TiO ₂ -Ni sentezinde kullanılan malzemeler	43
GA-TiO ₂ -Ni sentezinde kullanılan malzemeler	43
Yöntem.....	44
Grafen oksit (GO) sentezi	44
Grafen aerjel (GA) sentezi	44
TiO ₂ nanopartiküllerinin sentezi	44
Ag -TiO ₂ sentezi.....	44
GA-TiO ₂ -Ag sentezi.....	44
TiO ₂ -Ni sentezi.....	45
GA-TiO ₂ -Ni sentezi.....	45
Sentezlenen Nanokompozitlerin Karakterizasyonu İçin Kullanılan Cihazlar	45
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	45
X ışınları saçılımı (X-ray Diffraction, XRD).....	46
UV – spektroskopisi	46
Ultrases (Sonikasyon)	47
Santrifüj cihazı	47
Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	47
Sentezlenen Nanokompozitlerin Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi	47
Fotokorozyon	48
ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	50
GA Fotokatalizörünün Karakterizasyonu	50
GA fotokatalizörünün SEM analizi.....	50
GA fotokatalizörünün XRD analizi	51
GA fotokatalizörünün FTIR analizi	52
TiO ₂ Nanopartiküllerinin Karakterizasyonu	52
TiO ₂ nanopartiküllerini SEM analizi.....	52
TiO ₂ fotokatalizörünün XRD analizi.....	54
TiO ₂ fotokatalizörünün FTIR analizi	55
TiO ₂ -Ag Fotokatalizörünün Karakterizasyonu	55
TiO ₂ -Ag fotokatalizörünün SEM analizi.....	55
TiO ₂ -Ag fotokatalizörünün XRD analizi	57
TiO ₂ -Ag fotokatalizörünün FTIR analizi	57

GA-TiO ₂ -Ag Fotokatalizörünün Karakterizasyonu	58
GA-TiO ₂ -Ag fotokatalizörünün SEM analizi	58
GA-TiO ₂ -Ag fotokatalizörünün XRD analizi	59
GA-TiO ₂ -Ag fotokatalizörünün FTIR analizi	60
TiO ₂ -Ni Fotokatalizörünün Karakterizasyonu	61
TiO ₂ -Ni fotokatalizörünün SEM analizi	61
TiO ₂ -Ni fotokatalizörünün XRD analizi	62
TiO ₂ -Ni fotokatalizörünün FTIR analizi	63
GA-TiO ₂ -Ni Fotokatalizörünün Karakterizasyonu	63
GA-TiO ₂ -Ni fotokatalizörünün SEM analizi	63
GA-TiO ₂ -Ni fotokatalizörünün XRD analizi	65
GA-TiO ₂ -Ni fotokatalizörünün FTIR analizi	66
Kompozitlerin Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi	66
TiO ₂ nanopartiküllerinin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi	66
Ag-TiO ₂ nanokompozitlerin fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesi.....	67
GA-Ag-TiO ₂ nanokompozitinin fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesi.....	67
Ni-TiO ₂ nanokompozitinin fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesi.....	68
GA-Ni-TiO ₂ nanokompozitinin fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesi	69
Nanokompozitlerin Fotokorozyon Özelliklerinin İncelenmesi.....	71
SONUÇLAR.....	74
KAYNAKLAR.....	77
ÖZGEÇMİŞ.....	81

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1. Sentezlenmiş Olan Nanokompozitlerin UV Işıma Altında Brilliant Green Boyar Maddesi Giderimi Çalışma Sonuçları.....	48
Tablo 2. Sentezlenen Nanokompozitlerin Brilliant Green Boyarmaddesi Üzerindeki Bozunma Yüzdeleri	71
Tablo 3. I_{kor} , I_{pit} ve E_{kor} 'nin Korozyon, Pasifleşme Ve Pasivasyon Potansiyellerine Karşılık Gelen Parametreler.....	72



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. TiO ₂ ve CdS fotokatalizörlerinin şematik gösterimi	18
Şekil 2. Bir yarı iletken maddenin bant boşluğu	19
Şekil 3. (a) n tipi yarı iletken için kovalent bağ oluşumu (b) n tipi için safsızlık enerji düzeyi	20
Şekil 4. (a) p-tipi yarı iletken için kovalent bağ oluşumu (b) p-tipi için safsızlık enerji düzeyi	21
Şekil 5. Yalıtkan, yarı iletken ve iletkene ait bant enerji seviyeleri	21
Şekil 6. Karbon elementine ait allotropları	24
Şekil 7. Tamamen sp ² hibritleşme tipinin bulunduğu karbon katmanlarından oluşan grafitin kristal yapısı	25
Şekil 8. a) Fulleren ve b) Karbon nanotüp yapısı	25
Şekil 9. Elmasın örgü yapısının şematik gösterimi	26
Şekil 10. Viculis ve arkadaşlarının nanoscroll üretim prosesi	26
Şekil 11. Fotokataliz mekanizmaları	30
Şekil 12. TiO ₂ fotokataliz sürecinin gerçekçi bir modeli	31
Şekil 13. TiO ₂ 'nin rutil, anataz ve brokit fazlarının birim hücreleri gri ve mor küreler sırasıyla oksijen ve titanyumu temsil eder.	31
Şekil 14. TiO ₂ yapısında gerçekleşen reaksiyonlar	32
Şekil 15. TiO ₂ yarı iletkenin kullanım alanları	33
Şekil 16. TiO ₂ kaplı yüzeyin bakteriyel direnci	33
Şekil 17. Fotokatalitik sistem mekanizması	37
Şekil 18. (a) UV ve (b) görünür ışık uyarımı altında Ag-TiO ₂ -GO nanokompozitlerinde olası elektron transfer yollarının şematik temsili	38
Şekil 19. Hidrotermal yöntemle üretilen kuvars	40
Şekil 20. Sol – jel üretimi sırasında gözlemlenen basamaklar	42
Şekil 21. SEM cihazının şematik gösterimi	46
Şekil 22. Ultrases cihazı	47
Şekil 23. GA fotokatalizörünün SEM görüntüsü	50
Şekil 24. GA fotokatalizörünün EDS analizi	51
Şekil 25. GA Fotokatalizörünün XRD grafiği	51
Şekil 26. GA fotokatalizörünün FTIR spektrumu	52
Şekil 27. TiO ₂ nanopartüküllerinin SEM görüntüsü	53

Şekil 28. TiO ₂ nanopartiküllerinin EDS analizi	53
Şekil 29. TiO ₂ nanopartikülüne ait XRD grafiği	54
Şekil 30. TiO ₂ nanopartikülüne ait FTIR spektrumu.....	55
Şekil 31. TiO ₂ -Ag kompozitlerinin SEM görüntüsü	56
Şekil 32. TiO ₂ -Ag kompozitlerinin EDS görüntüsü.....	56
Şekil 33. TiO ₂ -Ag kompozitlerinin XRD grafiği	57
Şekil 34. TiO ₂ -Ag kompozitlerinin FTIR spektrumu.....	58
Şekil 35. GA-TiO ₂ -Ag kompozitlerinin SEM görüntüsü	59
Şekil 36. GA-TiO ₂ -Ag kompozitlerinin EDS analizi	59
Şekil 37. GA-TiO ₂ -Ag kompozitlerinin XRD grafiği	60
Şekil 38. GA-TiO ₂ -Ag kompozitlerinin FTIR spektrumu.....	60
Şekil 39. TiO ₂ -Ni kompozitlerinin SEM görüntüsü	61
Şekil 40. TiO ₂ -Ni kompozitlerinin EDS görüntüsü.....	62
Şekil 41. TiO ₂ -Ni kompozitlerinin XRD grafiği	62
Şekil 42. TiO ₂ -Ni kompozitlerinin FTIR spektrumu.....	63
Şekil 43. GA-TiO ₂ -Ni kompozitlerinin SEM görüntüsü	64
Şekil 44. GA-TiO ₂ -Ni kompozitlerinin EDS görüntüsü.....	64
Şekil 45. GA-TiO ₂ -Ni kompozitlerinin XRD grafiği	65
Şekil 46. GA-TiO ₂ -Ni kompozitlerinin FTIR spektrumu.....	66
Şekil 47. TiO ₂ nanopartikülüne ait fotokatalitik Brilliant Green çözeltisinin konsantrasyona karşılık zaman grafiği.....	66
Şekil 48. Ag-TiO ₂ nanokompozitine ait fotokatalitik Brilliant Green çözeltisinin konsantrasyona karşılık zaman grafiği.....	67
Şekil 49. GA-Ag-TiO ₂ nanokompozitine ait fotokatalitik Brilliant Green çözeltisinin konsantrasyona karşılık zaman grafiği.....	68
Şekil 50. Ni-TiO ₂ nanokompozitine ait fotokatalitik Brilliant Green çözeltisinin konsantrasyona karşılık zaman grafiği.....	69
Şekil 51. GA-Ni-TiO ₂ nanokompozitine ait fotokatalitik Brilliant Green çözeltisinin konsantrasyona karşılık zaman grafiği.....	70
Şekil 52. Korozyon akım yoğunluğu grafiği	71

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°	: Derece
BG	: Brilliant Green
cm²	: Santimetre kare
e-	: Elektron
H-	: Hidrojen atomları
h⁺	: Pozitif elektron boşlukları
İB	: İletkenlik bandı
K	: Kelvin
L	: Litre
nm	: Nanometre
OH⁻	: Hidroksil radikalleri
sn	: Saniye
VB	: Valans Bandı
W	: Watt
α	: Alfa
λ	: Dalga Boyu
μ	: Mikro
C	: Santigrat

GİRİŞ

Suda ve havada bulunan kirleticiler günümüzde önemli sorunları teşkil etmektedir. Bu sorunların çözümünde kirleticilerin işlenmesi önemli bir konu haline gelmiştir. Günümüzde son yıllarda çevrenin korunmasında ve iyileştirmesine yönelik yapılan çalışmalar çok büyük önem kazanmaktadır. Sanayileşme ve atık suların herhangi bir işlem görmemesinden dolayı su kaynaklarımızda ciddi problemlere yol açmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda bu kirleticilerin ayrışması konusunda çeşitli yöntemler bulunmaya çalışılmıştır (Miao *et al.* 2018). Sanayileşmenin çok hızlı bir şekilde gelişmesi çevremizde büyük oranda kirliliğe yol açmaktadır. Bütün bu kirleticilerin önemli ölçüde giderilmesini sağlayacak yeni nesil malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır (Zarrin and Heshmatpour 2018)

Sentetik boyalar bu açıdan büyük problemlere yol açan malzemelerin başında gelmektedir ve dünyada da fazla miktarda üretimine yer verilmektedir (Drevet *et al.* 2016). Bu sentetik boyaların üçte biri çözünmüş oksijen konsantrasyonuna ve fotosentetik aktiviteye etki eden ekolojik problemlere sebep olmaktadır. Boyalar kanserojen ve mutajeniktir. Boyaların çok düşük miktardaki varlıkları bile gözle görülebilir ve çevreyi olumsuz bir şekilde etkileyebilmektedir. Bütün bu olumsuz gelişmeler teknolojinin gelişmesiyle yaşadığımız çevre ortamının iyileşmesinde önemli rol oynamaktadır. Zararlı boyalar, bakteriler, virüsler veya nikotin gibi doğal kirleticiler bu olumsuzlukların giderimi için önemli teknolojik gelişmeler gerektirdiğini göstermektedir (Simonetti *et al.* 2016).

Günümüzde oldukça artan küresel ısınma, artan karbondioksit Emilimi, sürekli artan çevre kirliliği yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarına duyulan ihtiyacı fazlasıyla göstermektedir. Endüstriyel atıklardaki ağır metaller ve organik maddelerin hemen hemen hepsinin kanserojen ve kararlı bir yapıda olmaları büyük bir risk teşkil etmektedir. Kirlenmeye sebep olan bu boyar maddeler biyolojik parçalanmaya karşıda oldukça dayanıklıdır. Ayrıca organik boyalardan oluşan pestisitler tarım atık suları ve sanayi başta olmak üzere çeşitli kaynaklardan sulara bırakılmaktadır. Pestisitler akut problemleri başta olmak üzere kanser, tiroid gibi çeşitli sağlık problemlerine sebep olmaktadır. Uygulama ve üretimindeki yüksek maliyeti sebebiyle ATZ (atrazin tribazin herbisit) su kaynaklarında belirli bir miktarda bulunmaktadır. ATZ geri kazanımı olan bir bileşiktir ve bu özelliğinden ötürü biyolojik olarak tedavi edilememektedir. Tedavisi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunlardan en etkili olanı heterojen fotokatalitik oksidasyon (PCO) işlemidir. Bu işlem kendini yenileme, kirleticileri

uzaklaştırma ve toksik maddeleri en aza indirme konusunda etkili bir yöntem olmuştur. Bu işlemde UV radyasyon ışını kullanılarak reaktif ürünler üretilmektedir. Bu tür biyolojik işlemlerde TiO_2 en yaygın olarak kullanılan yapıdır. UV ile yüksek katalitik verim, toksik olmama olumlu kimyasal stabilite özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanımı söz konusudur. Yukarıda bahsettiğimiz PCO işlemlerinde de en yaygın olarak kullanılan fotokatalist çeşitlerindedir. TiO_2 'nin nanoyapıları ayrıca kirletici maddelerin uzaklaştırılmasında da etkili bir biçimde kullanılmaktadır. Nanoteknolojinin gelişen optik, kimyasal ve elektriksel özellikleri ve bu nanoyapıların belirlenebilen boyutları, kimyası ve şekilleri nedeniyle endüstride yaygın olarak kullanımı söz konusu olmaktadır. Nanometre boyutlarındaki Titanyum oksit (TiO_2), Gümüş oksit (AgO) ve Bakır oksit (CuO) metal ve metal oksitlerden sentezlenmektedir. Ayrıca fulleren, grafen ve karbon nanotüpler ise karbon türevleri gibi doğal parçacıklardan oluşturulmaktadır.

Organik atıkları kaynaklardan gideriminin en iyi yolu adsorbsiyondur. Büyük bir yüzey alanı ve uygun gözenek yapısı ile adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi güçlüdür, ancak yöntem zayıf seçicilik, küçük adsorpsiyon kapasitesi, ikincil kirlilik ve diğer sorunların dezavantajlarına sahip olmaktadır (Zhang *et al.* 2018). Araştırmacılar kaynaklardan bu kirleticilerin giderimini önlemek için ucuz ve etkili yöntemler denemektedirler. Fotokatalitik oksidasyon işlemi kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılan yüksek verimlilik sağlayan bir potansiyel olarak görülmektedir.

Ayrıca, sentetik boyaların çok düşük konsantrasyonları bile kontamine sularda kolaylıkla görülebilir ve su sistemlerine sürekli deşarj ile su ve kara organizmaları için uzun vadeli bir potansiyel tehdit oluşturabilirler (Nawaz *et al.* 2017). Bu nedenle, su ekosistemindeki boyaların varlığının toplam etkisi hem çevresel hem de estetik olarak kabul edilemezdir. Bu hususları dikkate alarak, sentetik boyalar içeren endüstriyel atık suların arıtılması için yeni yöntemler geliştirmeye ihtiyaç duyulmaktadır (Giovannetti *et al.* 2017).

Bakteriler, virüsler gibi organik kirleticilerin giderilmesinde oldukça iyi bir sonuç veren yarı iletken fotokatalizörler ön plana çıkmaktadır. Bu aşamada birçok fotokatalist üzerine yoğunlaşan çalışmalar yapılmıştır. Bunlar arasında TiO_2 , ZnO, SnO_2 , WO_3 , $SrTO_3$ ve $\alpha-Fe_2O_3$ gibi oksit yarı-iletken malzemeler fotokatalizörler olarak kullanılma potansiyeline sahip olmaktadır (Lee 2004). Üstün fotokatalik etkinliği ve kimyasal stabilitesi nedeniyle TiO_2 ön plana çıkmaktadır. Ayrıca kolay kullanımı, toksik olmaması da üstün fiziksel ve kimyasal özellikleriyle de en yaygın kullanılan fotokatalist olmasına sebebiyet vermiştir.

Karbonun çok yönlü bağlanma potansiyeli fiziksel açıdan çok yönlü malzemeler üretimine sebep olmuştur. Ayrıca altıgen kafes yapısına sahip olan ikiboyutlu (2D) grafen son

yıllarda çalışma konusu olmuştur. Bu yapıdaki grafen katı malzemelere destek tabanlı olması açısından kullanılmaktadır. Üstün taşıyıcı yoğunluğu, hareketliliği, üstün kuantum holl etkisi gibi özelliklere sahip olması kullanılmasında etkili olmuştur. Bu yapılan çalışmalara olumlu sonuç vermesini sağlayan dikkat çekici özelliklerindedir.

Kısacası fotokatalizörler; organik kirleticileri gidermede, toksik yapıcı zararlı maddeleri uzaklaştırmada, çevrenin korunmasında, bakteriler ve virüsler gibi organik etmenlerin giderilmesinde üstün özelliklere sahiptir. Bunun için en çok yaygın kullanılan ve ilgi gören fotokatalizör ise TiO_2 olmuştur. Nedeni daha öncede belirtildiği gibi toksik olmaması, maliyetli olmaması ve kararlı bir yapıya sahip olmasıdır. TiO_2 'nin katılanması UV ışınması altında görünür bir aktivite ortaya çıkardığı gibi bu ışınma altında herhangi bir mekanizmasını da değiştirmez. Son yıllarda fotokatalitik oksisadyona ilgi dikkat çekici bir özellikte artmaktadır. Fotokatalitik oksidasyon süreci üzerindeki son çalışmalar, kinetik ve mekanistik çalışmalar üzerinde yoğunlaşmaktadır (Lee 1993). Grafen ise hafif olması, yüksek elektrik ve ısı iletkenliği ve çelikten bile sağlam olması nedeniyle yarı iletken fotokatalizörlerde gelişmiş özellikteki nanokompozitlerin yapıların sentezlenmesinde kullanılmaktadır. Grafenin bu destekleyici yapısı sayesinde yarı iletken fotokatalizörlerin atık suların arıtılmasında, organik kirleticilerin giderilmesinde, antibakteriyel aktivitelerde yaygın olarak kullanılmaktadır.

KURAMSAL TEMELLER

Fotokataliz ve Fotokatalizörler

Işık ile bazı fotoreaksiyonların hızlandırılmasını sağlayan madde fotokatalizlerdir. Işık ile etkileşime geçtiğinde gün boyu aktif kalırlar. Fakat kimyasal ve biyolojik olarak aktif değildirler. Reaksiyona girmeyip ortamda aktif kalan fotokatalizler temizleme aşamasını gerçekleştirirler. Herhangi bir ışık altında parçalanmazlar (Ko 2008). Fotokatalitik malzeme ışık altında hızla organik bileşikleri parçalarlar ayrıca katalizörler reaksiyonu hızlandırır. Bu fotoreaksiyon işlemi organik bileşiklerin parçalanmasına neden olur (GÜNDAĞ 2017). Fotokatalizörler istenmeyen kirleticileri bir foton enerji kaynağı ile uzaklaştırır. Fotokatalizörler aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyonu hızlandırır. TiO₂ fotokatalistinin yüzeyinde gerçekleşen fotokatalitik prosesin, etkili ve ekonomik bir yöntemle suyun üzerinden giderilmesinde en etkili bir yöntemlerden olduğu görülmüştür (Devipriya *et al.* 2005). Titanyum dioksit (TiO₂), Çinko oksit (ZnO), Kadmiyum sülfür (CdS), İndiyum sülfür (In₂S₃), Tungsten trioksit (WO₃) gibi çeşitli fotokatalizörler çeşitli fotokatalitik süreçlerde kullanılmıştır (Gao *et al.* 2012),(Tang *et al.* 2018). Organik kirleticiler bant aralıklarına bağlı olarak suda fotokatalitik olarak emilimi gerçekleştirirler.

Bununla birlikte, bunların birçoğu aşağıdaki gibi kısıtlamalara sahiptir;

- Elektron-foto uyarılmalarını indüklemek için genellikle yakın UV ışığını ($\lambda < 400$ nm) gerektiren büyük bant aralığı,
- Sulu ortamda kararsızlık, fotokatalizör ayrışmasına yol açılması
- Yüksek elektron-boşluk rekombinasyon oranları (Kuvarega *et al.* 2017).

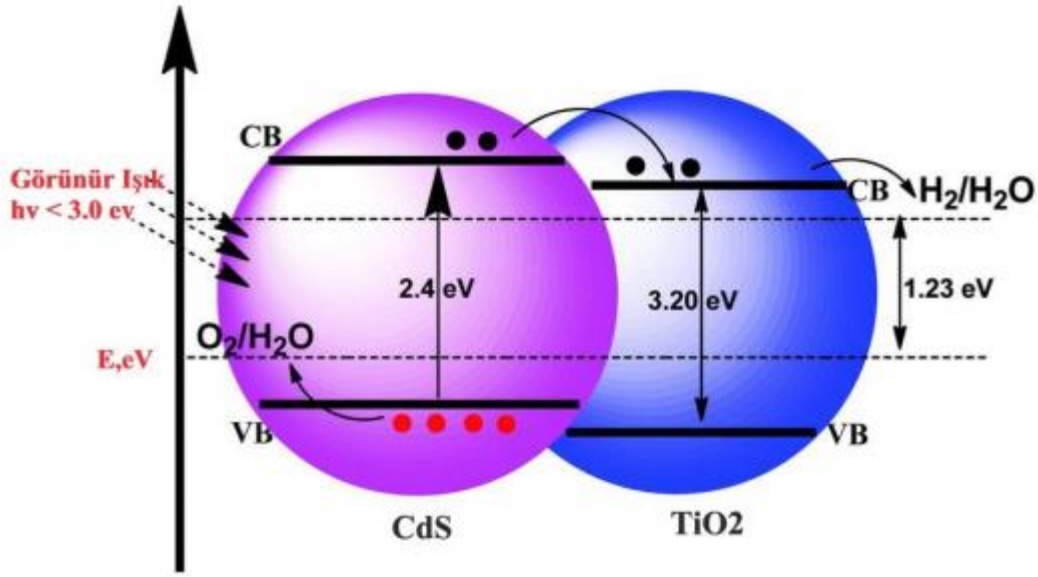
İnorganik yarı iletken metal oksitler fotokatalitik çalışmalarda fotokatalizör olarak kullanımı daha yaygındır. Ayrıca geçiş metalleri, soymetaller, metal oksit kompozitleri bant boşluk enerjisine bağlı olarak görünür bölgede metal oksite göre daha iyi sonuçlar vermektedir.

Yarı iletken fotokatalizörler ekonomik, çevre dostu olmaları nedeniyle tercih edilirler (Gunti 2017). Fotokatalistlerdeki sorun fotokatalitik aktiviteyi baskılayan fotokatalistlerin kirletici ürünlerin yüzeydeki adsorpsiyonu olmuştur. Fakat çözeltini homojenliği bu sorunun giderilmesinde önemli olmaktadır.

En yaygın bir şekilde kullanılan fotokatalist ise TiO₂ dir. Bunun başlıca sebebi ise ekonomik olması, yüksek verimliliği ve oldukça iyi bir fotostabiliteye sahip olması

gösterilebilir. Ayrıca çalışmalarda kullanılan mikroorganizma ise fotokatalitik su dezenfektasyon işlemlerinde de kullanılan *E coli* bakterisidir. Son yıllarda enerji kaynakları, su arıtma cihazları hidrojen üretiminde de TiO_2 'nin kullanıldığı görülmektedir. Fotokatalistleri etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Bunlar; yüzey durumları, morfolojisi, partiküllerin boyutu, reaksiyon ortamının pH değeri ve ışık kaynağının dalga boyu gibi faktörlerdir.

Yapılan çalışmalarda fotokatalizlerin çevre iyileştirme uygulamalarında sıklıkla kullanıldığı dikkat çekmektedir. Fotokatalizörlerin kararlı bir yapıya sahip olmaları,olumlu fiziksel ve kimyasal özellikleri ,verimli bir fotokatalitik aktivite ve oldukça yüksek sıcaklıklara dayanımları,toksik olmamaları ve aşınmaya karşı dirençli olmaları bu uygulamalarda tercih edilmelerinin en büyük sebeplerinden olmuştur (Lee 2004). Nanomalzemelerdeki uygulamalarda ise 3D gözenekli yapının en etkili ve dikkat çekici olduğu gözlemlenmiştir. Bu yapı daha iyi bir emilim ve geniş bir yüzey alanı sağlamaktadır. Daha aktif ve birbirine bağlı alanları ortaya çıkarmaktadır. Grafen aerjel ise üstün özellikleri ve yapısıyla fotokataliz anlamında dikkat çekmektedir.



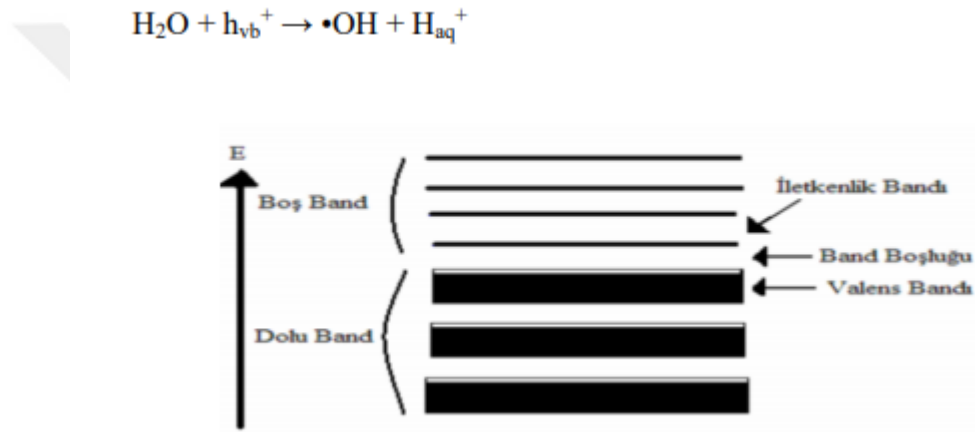
Şekil 1. TiO_2 ve CdS fotokatalizörlerinin şematik gösterimi

Fotokatalistler malzemenin bant aralığına, elektron boşluğuna bağlı olup hem görünür ışık spektrumlarında hem de ultraviyole görünür bölgede katalitik aktivasyon gerçekleştirebilirler (Shim 2017). Ayrıca fotokatalistler kirletici madde içermeyip ikinci bir işlem gerektirmeye ihtiyaç duymazlar. Atık su sanayisinde de ekonomik olması, sürdürülebilir ve çevre dostu olması nedeniyle de yaygın olarak tercih edilirler. Yaygın olarak kullanılan Titanyum dioksit (TiO_2), Çinko oksit (ZnO), Tungsten oksit (WO_3) gibi fotokatalizör maddeler, yaklaşık 3.2 eV'luk bir band-gap aralığına sahiptir. bir yarı iletken fotokatalitik malzemede bant aralığının dar olması fotokatalitik aktiviteninde o kadar yüksek olması anlamına gelmektedir.

Bunun yanında WO₃, CdS, WO₃ ve ZnO gibi fotokatalistlerde yaygın olarak kullanılan fotokatalistler arasındadır (Leswif 2014). Bu fotokatalizörler ayrıca buğu önleyici, anti-bakteriyel, savaş ajanlarının imhası, güneş enerjisi ve su üretme yolu ile hidrojen üretimi gibi birçok alanda faaliyet göstermektedirler (Gunti 2017).

Yarı İletken Fotokatalizörler

Metal oksit bileşiklerinde yarı iletken fotokatalizörler sıklıkla kullanılmaktadır. Diğer yarı iletken maddelere göre metal oksit malzemelerin bant aralığının daha pozitif olması buna en büyük sebeplerdendir. Buda tüm kimyasal maddeleri oksitleyici özelliklerindedir. OH radikalleri suyun bir elektronlu oksidasyonu ile oluşmaktadır. Bir yarı iletken maddenin bant yapısı Şekil 2’de gösterildiği gibidir (GÜNDAĞ 2017).



Şekil 2. Bir yarı iletken maddenin bant boşluğu

Katkısız Yarı İletkenler

0 K’de yarı iletken malzemelerde iletkenlik ve valans bantları E_f denilen yasak bir enerji bölgesiyle birbirinden ayrı bulunmaktadır. Burada valans bandı elektronlarla dolu iken iletkenlik bandı ise boştur. Yarı iletken malzemeler bu sıcaklıkta yalıtkan bir halde bulunurlar. Yüksek sıcaklıkla birlikte elektronların enerjileri de artıp bu yasak bölgeye ulaşırlar. Daha sonra buradaki elektronlar yer değiştirirler. Yani valans bantından iletkenlik bandına bir geçiş söz konusu olur ve bu esnada elektronlar arasında valans bandında bir boşluk meydana gelir. Bu boşluklar başka elektronlarla doldurulurlar ve yer değiştiren yerlerde tekrar boşluklar meydana gelir.

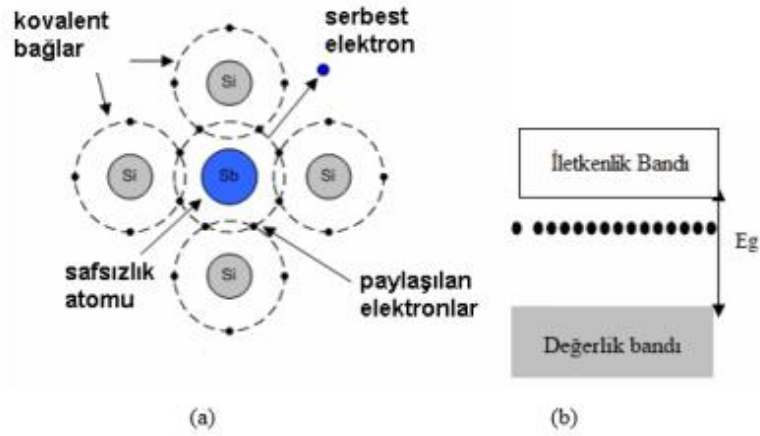
Katkılı Yarı İletkenler

n- tipi yarı iletkenler

Silisyum ve Germanyum yarı iletkenleri periyodik tablonun IVA grubunda bulunan dört

değerlikli elektrona sahip yarı iletkenlerdendir. Si atomunda bulunan elektronlar başka bir silisyum atomunu elektronlarıyla kovalent yapılı bir bağ oluşturmaktadır. Bu durumda bazı element grupları eklenerek (P, As, Bi ve Sb) malzemenin kristal yapısında safsızlıklar meydana gelmektedir. Safsızlık bazı elektronlar arasında kovalent yapılı bir bağ oluşturmaktadır. Bu esnada 1 elektron boşlukta kalırken açığı elektron iletkenliği artırmaktadır.

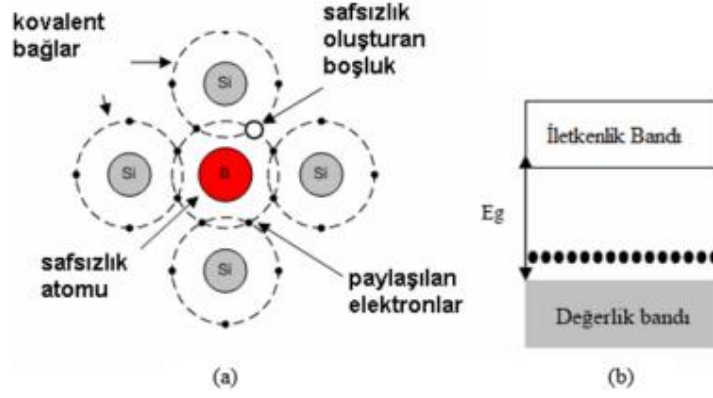
Elektron ayrıldığında ise nötr olan atomu pozitif yapar. Taşıma görevi üstlenen bu elektronlar (-) yüküne sahip olduğundan ötürü Si ve Ge, n tipi yarı iletken malzeme olarak tanımlanır.



Şekil 3. (a) n tipi yarı iletken için kovalent bağ oluşumu (b) n tipi için safsızlık enerji düzeyi

p-tipi yarı iletkenler

IVA grubu dört değerlikli Silisyum (Si) ve Germanyum (Ge) yarı iletkenleri IIIA grubu elementleriyle (B, Al, Ga, In) katkılандığında ana elementin elektronunda bağ oluşumu meydana gelmez. Bağ oluşumu için kristal yapıdan bir elektron alıp gerisinde boşluk meydana getirir. Bu iletim bandında elektron çıkışına neden olmaz. Oluşan boşluk yapıda sürekli bir hareket halinde olup iletkenlik sağlar ve böylece valans bandında bir enerji seviyesi oluşturur. Böylece boşluk sayısı fazlaştığında taşıyıcı boşluklar meydana gelir. Bu durumda oluşan iletkenler de p tipi yarı iletken malzemeler olarak tanımlanır.

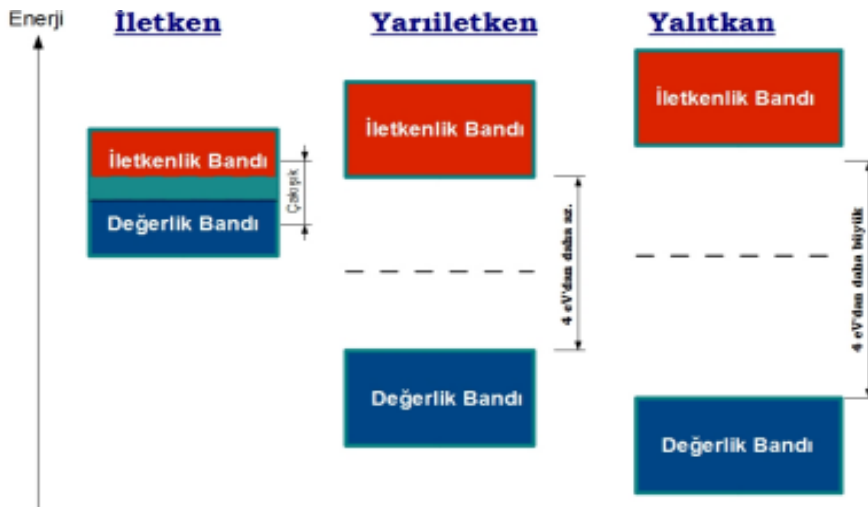


Şekil 4. (a) p-tipi yarı iletken için kovalent bağ oluşumu (b) p-tipi için safsızlık enerji düzeyi

2.5. Yarı İletken Fotokatalizörlerde Bant Teorisi

Genel olarak bant teorisi maddeler arasındaki enerji seviyelerini ifade etmektedir. Bantlar arasında enerji boşlukları bulunmaktadır. Yalıtkan malzemelerde bu iki madde arasındaki enerji boşluğu çok fazla iken iletken maddelerde de yoktur. Çünkü iletken maddeler bitişiktir. Yarı iletken maddelerde ise bant aralığı yalıtkanlardan biraz daha azdır. İletkenlerdeki elektron bandı boş iken, valans bandı elektronlarla doludur. Dış faktörler elektronların yer değişimlerini etkilemektedir. Bu faktörler ışık, elektriksel faktörler ve ısı olarak ifade edilebilir. Burada elektronlar valans bandından iletkenlik bandına geçmektedir. Işık yardımıyla fotokatalizörler de bu elektron geçişini etkilemektedir.

Şekil 5'de ise yalıtkan, iletken ve yarı iletken maddelere ait bant enerji seviyeleri gösterilmektedir.



Şekil 5. Yalıtkan, yarı iletken ve iletkene ait bant enerji seviyeleri

Elektronlar iletkenlik bandına rahatça geçebilirken valans bandında da çok yönlü

dolaşabilirler. Yalıtkanlarda ise bant aralığı çok yüksek olduğundan dolayı bu durum söz konusu olmaz yani herhangi bir iletkenlik ve elektron geçişi meydana gelmez. Yarı iletkenlerde bant boşluğunun nispeten daha az olmasından dolayı daha azdır. Dış uyaran olduğunda elektronlarda hareketlilik oluşmaktadır. Ef, yani bant boşluğu enerji seviyesi yarı iletkenin sentez basamağında eklenen herhangi bir katkı ilavesinin derişimine ve türüne göre değişmektedir (Mert 2006).

Grafen Malzemeler: Kavramlar ve Özellikleri

Grafen, 2 boyutlu bir bal peteği kafesi içinde yoğun bir şekilde paketlenmiş karbon atomlarının düz tek tabakasından oluşur. Karbon atomları sp^2 hibritlenmiştir; bu nedenle, altıgen karbon halkalar içinde güçlü bir katman içi bağ oluştururlar, bu da grafeni insanoğlunun bildiği en güçlü malzeme yapar.

Son zamanlarda, karbon bazlı malzemelerin yapısal ve elektronik özelliklerine çok fazla ilgi gösterilmiştir. Şu anda, özellikle grafene yoğunlaşıp fizik ve malzeme bilimindeki en önemli konulardır. Bunun nedeni, grafenin yalnızca aşırı mekanik mukavemet, termal iletkenlik ve 2 boyutlu filmler ile ilgili olağandışı özelliklere sahip olması değil, aynı zamanda doğrusal bir dağılım, taşıma enerjisi boşluğu ve ışıkların basitçe soğurma katsayısına sahip Dirac parçacıkları gibi kendine özgü elektronik özelliklere sahip olmasıdır (Novoselov *et al.* 2004). Bu benzersiz özellikler, çok çeşitli pratik kullanıma sahip olabileceği anlamına gelir. Tek tabakalı grafene ek olarak, birkaç tabakası da mevcuttur. Örneğin, iki katmanlı grafen, harici bir elektrik alanı uygulandığında bir bant boşluğu oluşturur. Grafenin yüzey özellikleri, kompozit malzemelerde kullanımını kolaylaştıran kimyasal modifikasyonla karboksil, hidroksil, epoksi veya diğer organik gruplar gibi fonksiyonel gruplar ile ayarlanabilir (Zhang *et al.* 2012). Yakın zamanda yapılan çalışmalar, GO modifiye fotokatalistin hazırlanması ve uygulanması üzerine yoğunlaşmaktadır. Bunun nedeni ise büyük özgül yüzey alanı ve çoğu katalitik süreçlerde yüksek aktivite göstermesi gibi özellikleri mevcut olmaktadır (Ştengl *et al.* 2013).

Grafen çok yönlü bir destek malzemesidir. Grafen, yüksek elektron hareketliliği, büyük bir Brunauer-Emmett-Teller (BET) özel yüzey alanı, mükemmel ısı iletkenliği ve üstün mekanik mukavemet gibi özelliklere sahip bir destek malzemesidir. Ayrıca büyük bir BET grafen alanı sadece TiO_2 nanopartiküllerini desteklemek için uygun bir iskelet yapısı, aynı zamanda çeşitli kirleticiler için adsorpsiyon kabiliyetini de artırır (Tang *et al.* 2018). Grafit tabakalar arasındaki güçlü Van der Waals etkileşimleri nedeniyle bireysel grafen tabakalarını ayırmak zordur. Metal oksitli grafen bileşimi grafen tabakalar arasındaki mesafeyi birkaç

nanometreye arttırır. Bu nedenle, grafen tabakalarının her iki yüzüne de erişim imkânı mümkün olmaktadır (Rahimi *et al.* 2014).

Grafit belirli uygun çözücü ve su içerisinde GO oluşturacak şekilde katı grafit oksit oluşturmaktadır. Grafit oksit Brodie, Staudenmaier ve Hummer yöntemleriyle uygun şartlar altında hazırlanmaktadır. Grafit oksit en fazla Staudenmaier metoduyla birkaç gün süreyle üretilebilir. Fakat bu yöntemler sonucu son derece fazla miktarda Cl₂ zehirli gazı açığa çıkabilmektedir. Dolayısıyla hummer yöntemi çok sık kullanılan bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemde grafit tozları oksitlenmektedir. H₂SO₄, HNO₃ ve KMnO₄ gibi kimyasallarla birleştirilip oksidanlar hazırlanmaktadır.

GO, termal, kimyasal, elektrokimyasal, fototermal, fotokatalitik, sonokimyasal ve mikrodalga indirgeme yöntemleri ile sp²-hibridizasyonun kısmi restorasyonu ile art arda grafitte indirgenebilir. Elde edilen GO ürününün yüksek oksijen içeren grupları, katyonlarla etkileşime izin vererek, nano partiküllerin çekirdeklenmesi ve büyümesi için önemli reaktif moleküller üretir ve bu nedenle çeşitli grafen bazlı kompozitlerin oluşmasını sağlar (Giovannetti *et al.* 2017).

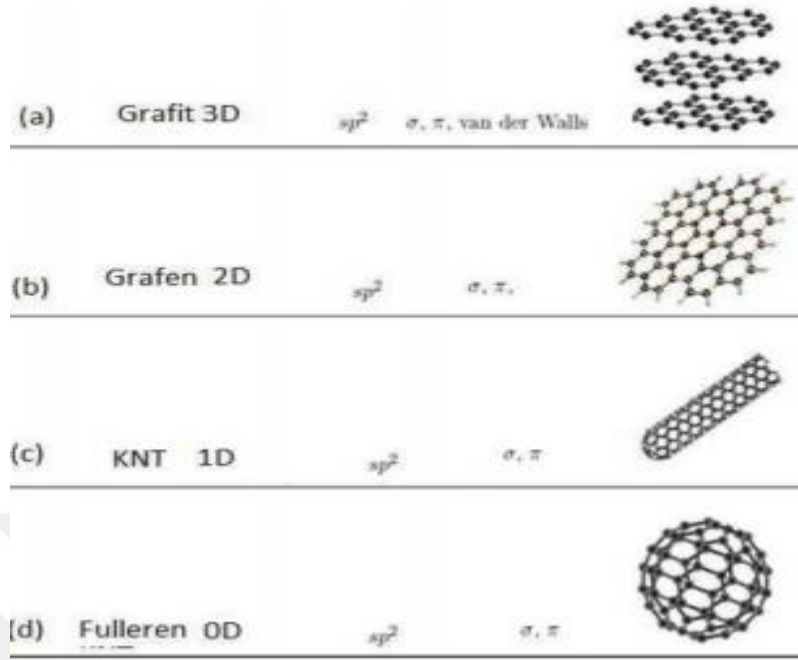
Grafenin fotokatalist için bir destek olarak kullanılması, su dezenfeksiyonu için fotokatalitik aktiviteyi büyük ölçüde artırmaktadır (Wang *et al.* 2015). Altıgen kafesli, iki boyutlu tek bir karbon atomu tabakası olarak grafen, mükemmel iletkenlik, geniş özgül yüzey alanı, iyi kimyasal özellikler, sıfır bant aralığı gibi üstün özellikleri nedeniyle fotokatalitik nanokompozitler oluşturmak için ideal bir destek malzemesi olarak kabul edilir (Li *et al.* 2016).

Grafenin bu dikkat çekici özellikleri dönüşüm ve enerji depolama avantajına sahip olması son yıllarda çokça kullanılmasına neden olmuştur. Titanyum dioksit (TiO₂) çok çeşitli uygulamalar için uygun olan, ucuz ve toksik olmayan, çevre dostu bir malzemedir. Fotojenli elektron deliği çiftlerinin rekombinasyonu, TiO₂ ağı içinde düşük elektriksel iletkenlik ve nispeten düşük teorik kapasite gibi bazı dezavantajları, enerji depolamasını ve diğer uygulamalarını önemli ölçüde sınırlandırmaktadır (Nawaz *et al.* 2017).

Karbon ve Allotropları

Periyodik tablodaki 6. element olan karbon, "C" harfi ile gösterilmektedir. Karbon hemen hemen her yerde bulunur ve dünyadaki en bol bulunan maddelerden biridir. Evrendeki en yaygın 4. elementtir ve yer kabuğundaki en yaygın 15. elementtir. Karbon adı, kömür ve odun kömürü anlamına gelen Latince bir kelime olan "karbo" dan gelir; dolayısıyla, odun kömürü anlamına gelen Fransızca "charbon" kelimesinden de türetilmiştir. Yeryüzündeki tüm organik yaşam, karbon allotroplarından oluşur. İnsan, hayvan, bitki vb. dahil tüm canlı

organizmalar karbondan oluşur. İnsan vücudunda karbon oksijenden sonra kütlece en çok bulunan ikinci elementtir.

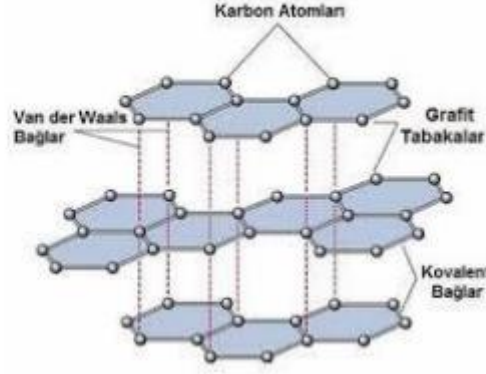


Şekil 6. Karbon elementine ait allotropları

Karbonun temelde 8 allotropu bulunmaktadır. Bunlar; elmas, grafit, lonsdaliete, C60 (buckminster fullerene veya bucky ball), C540, C70, amorf karbon ve karbon nanotüpler (CNT'ler; buckytube) olarak sıralanabilir (Jarrais 2017).

Grafit

Grafit, Alman jeolog Abraham Gottlob Werner tarafından 1789 yılında adlandırılmıştır. Grafit, 0,142 ayırma ile petek örgülü bir kafes içinde katmanlar halinde yığılmış karbon atomlarının düzlemsel bir yapısına sahiptir (her karbon atomu tabakası bir grafen tabakası veya grafen tabakası olarak adlandırılır) nm. Her katman, zayıf doymamış bir π -bağıyla bir arada tutulmuştur (Prabhu *et al.* 2011).

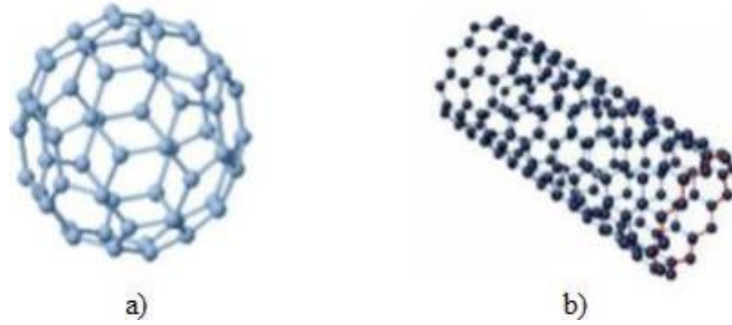


Şekil 7. Tamamen sp^2 hibritleşme tipinin bulunduğu karbon katmanlarından oluşan grafitin kristal yapısı

Fullerenler ve karbon nanotüpler

Fullerenin keşfi, dünyanın her yerinden araştırmacıların büyük ilgisini çekti. Fullerene, dirençli bir ısıtma işlemiyle grafitten inert atmosferde ilk kez sentezlenen karbon kurumunun keşfedilmesinden sadece bir yıl önce keşfedildi. Bir fulleren, yalnızca karbon atomlarından oluşan bir moleküldür (Jehoulet *et al.* 1992). İçi boş bir küre, elipsoid veya tüp şeklini oluşturur.

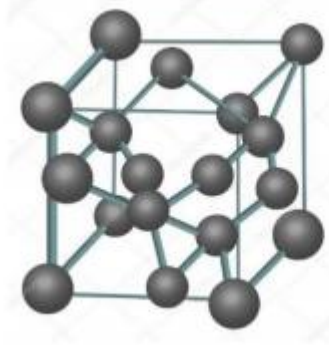
Karbon nanotüpler ise, fullerene ailesinin bir üyesidir ve adını silindirik yapısından almaktadır. Bir CNT, bir atom kalınlığında, silindirik şekilde sarılmış bir grafen tabakasıdır. 132 000 000: 1 uzunluk-çap oranına sahip karbon nano tüpler yapılmıştır ve bu, diğer herhangi bir malzemeden önemli ölçüde daha yüksektir (Wu and Dai 2017).



Şekil 8. a) Fulleren ve b) Karbon nanotüp yapısı

Elmas

Elmas, yüzey merkezli bir kübik kristal yapıda düzenlenmiş karbon atomları ile bir metal kararlı karbon allotropudur. Elmaslar 5-6 Gpa basınçta ve 900-1400 arasında değişen sıcaklıklarda oluşturulur. Elmas grafitten daha az karardır, ancak elmasın standart koşullarda grafitte dönüşümü önemsizdir. Elmasın rengi, nitrojen ve bor gibi diğer temel bileşime bağlıdır.



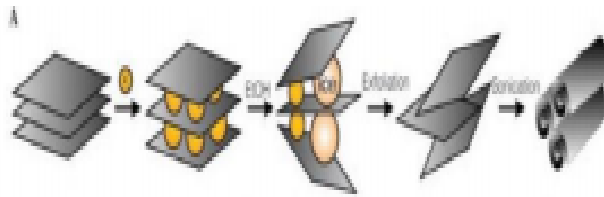
Şekil 9. Elmasın örgü yapısının şematik gösterimi

Grafen sentezi

Grafen sentezinde; Katman ayırma(eksfoliasyon), Epitaksiyel büyüme, Silisyum-karbür ve Kimyasal yolla elde yöntemleri kullanılmaktadır (Chang and Wu 2013).

Katman ayırma (eksfoliasyon) yöntemi

Wander valls bağlarının, grafit tabakaları ile birbirine bağlanmasıyla grafit yapısı meydana gelmektedir. Bu şekilde tabakalar arasındaki zayıf bağlar kırılarak yüksek saflıktaki grafit yardımıyla da grafit hammaddesi elde edilmektedir. Bu zayıf olan wander valls bağların kırılması kimyasal ve mekaniksel enerjiler yardımıyla olabilir. Burada belirli oranlarda grafit ve potasyum karıştırılarak 200°C sıcaklıkta işlem yapılmış ve bu potasyum atomları grafit tabakalar arasında tutunup KC8 malzemesi sentezlenmiştir. Elde edilen bu numune sonra etanol çözücü içerisine alınıp etanol ve potasyum çözeltisi arasındaki tepkime sonucunda bu grafen tabakalarının birbirinden ayrıldığı gözlemlenmiştir. En sonunda da sonikasyon işlemi gerçekleştirilip nanoscrollar elde etmişlerdir.



Şekil 10. Viculis ve arkadaşlarının nanoscroll üretim prosesi

Bu yöntemde oldukça kaliteli grafen tabakaları elde edilebilmektedir. Fakat yöntemin dezavantajı fazla miktarda grafen tabakaları elde etmeye elverişli olmamasıdır.

Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme fazla miktarda grafen elde etmek için vakum yöntemiyle uygulanan bir metottur. Altlık malzeme kullanılarak üretilir. En fazla kullanılan altlık malzemesi ise Cu'dur. Fakat Cu metal altlık yalıtkan olması nedeniyle yöntemin dezavantajları arasındadır.

Silisyum-Karbür (Epitaksiyel Büyütme)

Vakum yoluyla grafit sentezi yapılan bir diğer yöntemde epitaksiyel büyütme yöntemidir. Bu yöntemde silisyum karbür grafitlenip altlık malzemesi üzerinde büyütülür. Yüksek kaliteli bir grafit elde edilir. Burada tek ya da birkaç katmanlı grafit elde edilebilmektedir. Sıcaklık yada vakum faktörleri de etkileyen unsurlardır. Üretimi kolaydır fakat SiC yüzeyinden diğer yüzeylere aktarmak oldukça zor ve pahalıdır (Chang and Wu 2013).

Kimyasal ayrıştırma yöntemi

Bu yöntemde ekonomik ve fazla miktarda grafen elde edilir. Grafen kimyasal olarak aktifleşmediğinden ötürü çoğu zaman çözünmemektedir. Bu fotokatalitik işlemlerde istenmez. Hidroksil ve karboksil gibi fonksiyonel grupların oluşması ile çözünürlük sağlanabilmektedir.

Grafen Oksitin Sentez Yöntemleri

Grafenin oksitlenmesiyle grafen oksit sentezlenmesi gerçekleşir. Grafen tabakaları arasında vander waals zayıf bağları bulunmaktadır. Bunlar çok sayıda grafen katmanını oluşturmaktadır. Grafen oksitin sentezlenmesinde ön plana çıkan 3 yöntem bulunmaktadır. Bunlar; kimyasal oksidasyon, elektrokimyasal peeling ve bilyalı öğütmedir.

Kimyasal oksidasyon

Hummer metodu

Grafen oksit sentezlenmesinde bilinen en yaygın yöntem Hummers ve Offeman tarafından bulunmuştur. Fakat Staudenmaier yöntemi gibi yöntemlerde, konsantre sülfürik asit ve nitrik asit veya dumanlı nitrik asit ve potasyum klorat karışımları kullanılarak hazırlanmıştır. Hummers ve Offeman yönteminde farklı olarak, konsantre sülfürik aside sodyum nitratın (NaNO_3) eklenmesi ile, bir oksitleyici olarak potasyum permanganat (KMnO_4) ile birlikte kullanılır.

Her bir ağırlık eşdeğeri grafit için üç ağırlık eşdeğeri KMnO_4 eklenmiştir. Yöntem ile daha hızlı oksidasyon sağlanmakta ve daha az yan ürün üretilmekte ve grafit öncüsünün tam oksidasyonu ile sonuçlanmaktadır (Swain III 2017).

Grafen oksitin redüklenmesi işlemi

Grafen oksitin grafenli bir yapıya redüklenmesi esnasında fiziksel olarak kahverengiden siyaha bir renk değişimi gözlenmesiyle birlikte oksijenli grupların buradan ayrılması sonucu aglomerasyon meydana gelmektedir. Yani oksijenli yapıların ayrılmasıyla oluşan oksijen sayısındaki azalma ve iletkenliğideki artış bu redükleme işlemiyle ilgili bir görüş sunmaktadır.

Grafen oksitin kimyasal yöntemlerle redüklenmesi konusunda birçok metod ve bu metodlarla bağlantılı birçok redükleyici kimyasallar kullanılmaktadır. Bunlardan en çok kullanılan kimyasallar, borhidridler, hidrazinler, aliminyum hidridler, askorbik asit gibi, sülfür içeren indirgeyici faktörler ve birçok çevreci kimyasallar kullanılmaktadır.

Grafen Aerojeller (GA)

Grafen malzemeleri; arojeller, hidroajeller ve makro gözenekli filmler gibi üç boyutlu (3D) yapı ile hazırlamak ve karakterize etmek çok önemlidir. Bu yapıların dışında, arojeller büyük bir umut vaat etmektedir ve yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Bu malzemeler; grafen levhaların dağıtılmasıyla hazırlananlara göre daha yüksek elektriksel iletkenlik gösterdiği söylenebilmektedir (Aghabali 2016). Ayrıca, Grafen Aerojelleri havadan daha hafif hale gelebilir ve grafenin nispeten nadir ve pahalı helyum yerine alternatif olarak önerilebilmektedir. Sol-jel yöntemleriyle moleküler öncülerden hazırlanan ve ardından çözücülerini ıslak jellerden uzaklaştırmak için kurutarak (dondurarak veya süper kritik) ve hava ile ikame edilen arojeller, yüksek yüzey alanı, ayarlanabilir gözeneklilik ve büyük gözenek hacimleri sergileyen gözenekli nanomateryallerdir. Aerojeller yüksek gözeneklilik (%90-99), düşük yoğunluk (3 kg m^{-3}), düşük ısı iletkenlik (oda sıcaklığında $0,014 \text{ W m}^{-1} \cdot \text{K}$), düşük kırılma indisi ve düşük dielektrik sabiti sergileyebilir. Böylece katalitik süreçlerde, elektronik cihazlarda, Cerenkov dedektörlerinde ve diğer alanlarda uygulanabilirler. Önemli bir arojel sınıfı, çeşitli uygulamalarda kullanılabilen malzemeler olan karbon arojellerdir. Karbon arojellerin gözenekliliği, mikroporlar partikül içi yapıya bağlıken mezo ve makro gözenekler, partiküller arası yapıya bağlı olduğundan öncü nanopartiküllerin boyutu ve şekli ile kontrol edilebilir (Han 2015).

Genel olarak grafen oksit (GO), sulu ortamdaki yüksek dağılımı ve işlevselliği nedeniyle 3D grafen düzenekleri hazırlamak için uygun öncüdür. Ayrıca GO, grafen bazlı arojellerin (GA) sentezlenmesinde başlangıç materyali olarak çok faydalıdır, çünkü hem bazal düzlemlerde hem de kenarlarda bulunan oksijen kısımları, farklı bileşiklerle kovalent olarak reaksiyona girebilir ve bu nedenle, belirli uygulamalara uyarlanabilen özelliklere sahip yeni materyaller verebilir. Bu bileşikler arasında biyopolimerler, GO tabakaları üzerinde kovalent olarak hareketsizleştirilebilir ve bu genel performanslarını etkilemeden biyouyumluluklarını artırır. GO'nun, bir hidrotermal işlem yoluyla veya uygun indirgeyici maddelerle (kendi kendine montaj yoluyla) mikron altı ila mikron aralığında gözenek boyutlarına sahip bir 3 boyutlu yapı oluşturarak grafene indirgenebileceği gösterilmiştir. Kendi kendine birleşmenin hidrofobik etkileşimler ve indirgenmiş tabakalar arasında $\pi - \pi$ istiflenmesi nedeniyle gerçekleştiğine inanılmaktadır. Bununla birlikte, sıklıkla ortaya çıkan arojel aşırı kırılma

özelliğide bulunmaktadır. Sonuç olarak, bir GA, grafen kümelenmiş tabakalardan oluşan bir ağdan oluşan ve nispeten yüksek bir mekanik mukavemet sergileyen gözenekli-düşük yoğunluklu bir malzemedir.

Titanyum (Ti) Elementi

Titanyum atom ağırlığı 47,90 atom numarası 22 olan bir elementtir. Birinci geçiş grubunda yer alan bir element olarak silika ve zirkonyum ile oldukça fazla benzer özellikleri bulunmaktadır. Sulu çözelti içinde, özellikle düşük oksidasyon direnci, kimyasal özellikleri açısından vanadyum ve krom ile bazı özellikleri benzerdir. Titanyum elementi, beyaz-gümüşi-metalik renkli bir geçiş metalidir. Parlak, korozyona dayanıklı ve oldukça güçlü bir elementtir. Saf titanyum konsantre asitlerde çözünürken suda çözünmemektedir. Bu metal, yüksek sıcaklıklarda koruyucu oksit tabaka oluştururken aynı zamanda da pasif bir yapıya sahip olmaktadır. Oda sıcaklıklarında kararmaya oldukça dirençli bir elementtir.

Titanyum dioksitin (TiO_2) kaplama gücü oldukça yüksektir ayrıca otomatik temizleme kapasitesi ve uv ışığı hasarına karşı opaklığı kimyasal olarak inert olduğu için beyaz bir pigment olarak yaygın bir şekilde kullanılır. Titanyum alaşımları, yüksek sıcaklıklarda bile, hafiflik, yüksek çekme mukavemeti, aşırı sıcaklıklara dayanma yeteneği ve korozyon direnci gibi özellikleriyle karakterize edilmektedir. Bu özelliklere göre, enerji santralleri için borularda, uçaklarda, askeri gemilerde, zırh kaplamalarında, füzelerde ve uzay araçlarında yaygın olarak kullanılırlar. Titanyum elementi, en az çelik kadar sağlamdır ve ona oranla %45 daha hafiftir. Tıpta titanyum, diz protezleri, kalça, hız belirleyiciler, vidalar, kemik plakaları ve kafatası kırıklarında vücuda uyumlu plakalar yapmak amacıyla kullanılırlar.

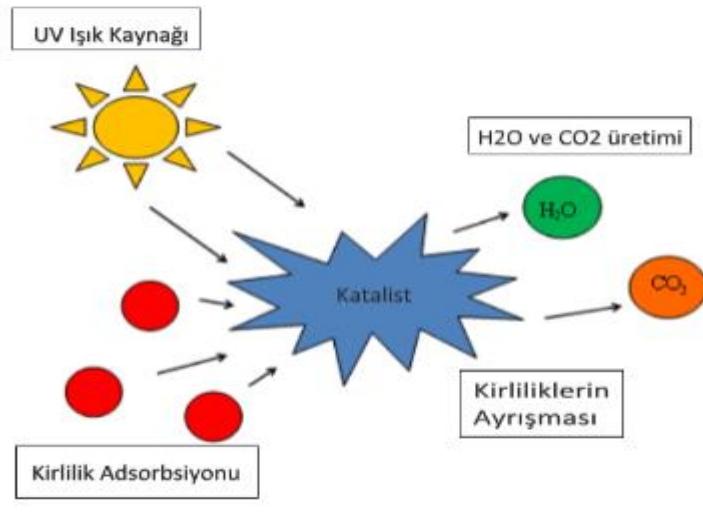
TiO_2 Özellikleri ve Fotokatalitik performansı

Yirminci yüzyılın başlarındaki ticari üretiminden bu yana, titanyum dioksit (TiO_2) pigment olarak ve yaklaşık 100 yıldır güneş kremlerinde, merhemlerde, boyalarda, diş macunlarında vb. yaygın olarak kullanılmaktadır. Uygulamaları için çok önemli olan TiO_2 'nin morfolojisi ve nano yapısı, hazırlık koşullarından ve yöntemlerinden önemli ölçüde etkilenir. 1972'de Honda ve Fujishima, TiO_2 elektrotunda ve ultraviyole (UV) ışık altında fotokatalitik ayrılması olayını keşfetmiştir. O zamandan itibaren, fotokatalizden ve fotovoltajik hücreler ve sensörlere kadar pek çok alanda kullanılacağı düşünülen uygulamalara yol açan TiO_2 malzemesinin araştırılmasına büyük çabalar harcanmıştır. Bu uygulamalar kabaca "enerji" ve "çevre" kategorilerine ayrılabilir.

TiO_2 'nin fotokatalitik bir özelliğe sahip olması nedeniyle de kullanım alanı son yıllarda oldukça geliştirilmiştir. Yarı iletkenler (TiO_2 , ZnO, Fe_2O_3 , CdS, ZnS vb.), elektronik yapılarına

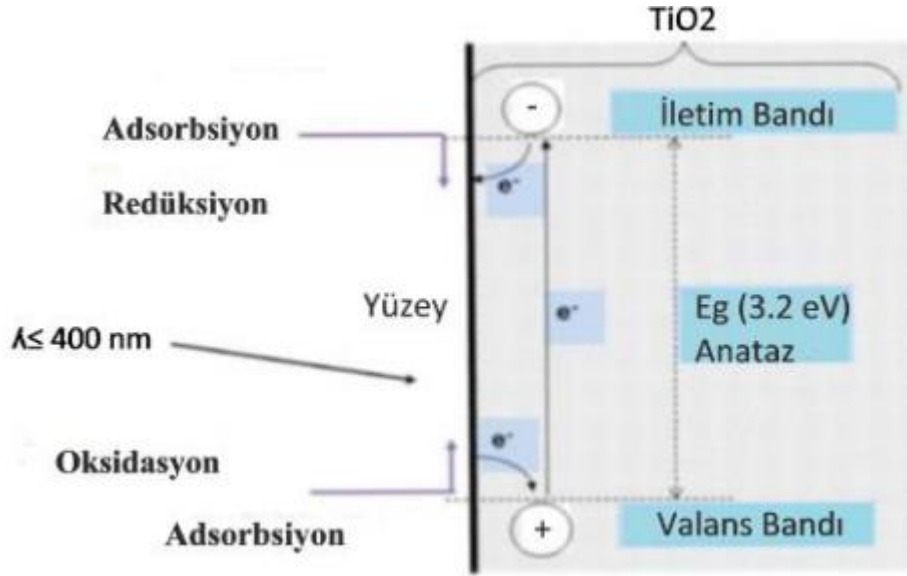
bağlı olmak üzere, sensitizör olarak fotokatalitik uygulamalarda kullanılabilirler. Yarı iletkenler arasında TiO_2 'nin anataz yapısı, en yüksek fotokatalitik aktivite özelliği gösteren elementler arasında bulunmaktadır (Lee 2004).

TiO_2 'nin bu fotokatalitik özelliğinden dolayı çevre kirliliği olayında da üstün performans gösterebileceği düşünülmüştür. TiO_2 tozları ile suda bulunan siyanürü parçalayıp çevresel arıtma konusundaki ilk çalışmalardan birini yapmışlardır. TiO_2 aynı zamanda su arıtma işlemlerinde de sıklıkla kullanılmaktadır. Bu işlem daha sonra TiO_2 'nin sudan ayrıştırılması için ince bir film tabakası üretme gerekliliğini ortaya koymuştur. TiO_2 'nin en dikkat çekici özelliklerinden biri de ışığında etkisiyle süperhidrofilik özelliği kazanmasıdır. Bu kendi yapısını temizleyip buğu yapmayan bir yüzey özelliği kazandırmaktadır. Ayrıca SiO_2 ve Fe iyonlarıyla katkılandırma işlemleri de gün ışığı altında ince film tabakalarının hidrofilik özelliğini ortaya çıkarmaktadır.



Şekil 11. Fotokataliz mekanizmaları

Ayrıca fotokatalitik TiO_2 'nin kanser ve beyin tümörünün büyümesini engelleme konusundaki olumlu etkileri de saptanmıştır. Bütün bu uygulamaların dışında TiO_2 'nin sadece UV ışığı altında aktif olduğu da bilinmektedir. Buda TiO_2 'nin pratik uygulamalardaki kullanımını azaltmaktadır

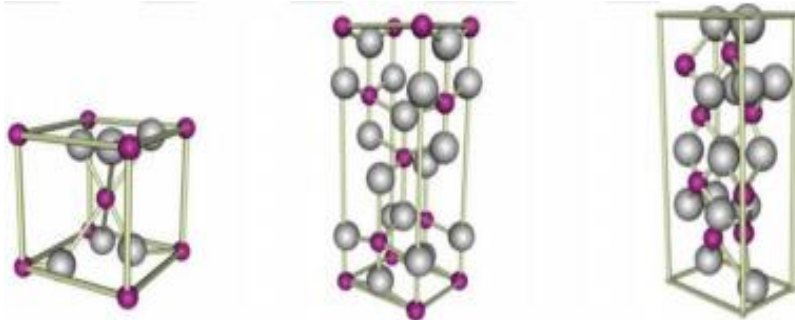


Şekil 12. TiO₂ fotokataliz sürecinin gerçekçi bir modeli

TiO₂'nin brokit, anataz ve rutil olmak üzere üç farklı kristal yapısı bulunmaktadır (Tong 2015).

TiO₂'nin Kristal Yapıları

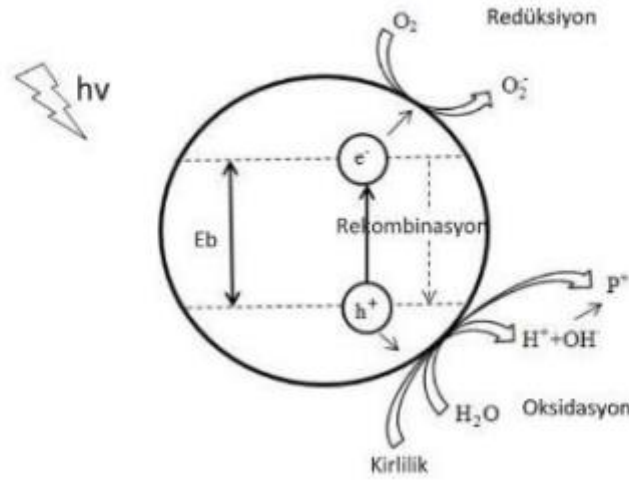
TiO₂'nin 3 tane kristal faz yapısı bulunmaktadır. Bunlar; anataz, rutil ve brokit kristal faz yapılarıdır. Bunlardan anataz ve rutil kristal yapıları tetragonal yapıya sahiptir. Anataz düşük sıcaklıklarda kararlı bir yapıya sahipken daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında rutil fazına dönüşüp o sıcaklıkta daha kararlı bir yapıya sahip olmaktadır. Rutilin ergime sıcaklığı 1858°C'dir. Anataz kristal yapısı rutil fazından genelde daha aktiftir. Bunun nedeni bant enerji yapılarındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır. Genel olarak yalnızca minerallerde bulunan brokitin ortorombik bir kristal yapısı bulunmaktadır. Genel olarak anataz formunda bulunan TiO₂ diğer TiO₂ türlerine nazaran daha yüksek bir fotoaktivite özelliği göstermektedir. Brokit diğerlerine kıyasla daha az rastlanan TiO₂ kristal yapısıdır. Diğerlerinden farklı olarak fotokatalitik aktivite göstermemektedir (Gonçalves *et al.* 2018).



Şekil 13. TiO₂'nin rutil, anataz ve brokit fazlarının birim hücreleri gri ve mor küreler sırasıyla oksijen ve titanyumu temsil eder.

TiO₂ 'nin Oksidasyon – Redüksiyon Reaksiyonları

Fotokatalitik tepkimeler titanyum dioksit ince filmlerinin yüzey kısımlarında meydana gelirler. TiO₂, ışık ile uyarıldığı zaman tepkime başlamaktadır. Işık, TiO₂ tarafından absorplanır ve daha sonra iki farklı tür taşıyıcı elektronlar (e⁻) ve boşluklar (h⁺) oluşturur. TiO₂'nin boşlukları oksidasyon güçleri oldukça fazladır. Katalistlerin yüzeyine yapışmış olan su molekülü tabakası bulunmaktadır. Bu su molekülleri boşluklarla oksitlendiği zaman hidroksil radikalleri (OH) oluşmaktadır (Tsui 2007). Başlangıçtaki serbest radikaller daha sonra organik bileşiklerle reaksiyona girerler. Ortamda paylaşılmamış elektron bulunduğu zaman ise, organik peroksil radikalleri oluşturarak serbest radikallerle tepkimeye girmektedirler. Bu radikaller, zincir tepkimelerinde yer alırlar (Oda 2016). Daha sonra kısa zaman içinde bu organik bileşikleri parçalayıp CO₂ ve H₂O'ya dönüştürürler. Sonra üretilen bu elektronlar havadaki oksijeni redüklemek üzere kullanılırlar. Sonra oksijen redüklenip süperoksit anyonu üretir. Ve bu anyon kendisini peroksil radikaline bağlar ve böylece, oluşan bu kararsız yapı en az dört oksijen içerir ve bir karbon dioksit molekülü üretebilmek için gereken ayrışmayı gerçekleştirebilmektedir (Wang *et al.* 2012).



Şekil 14. TiO₂ yapısında gerçekleşen reaksiyonlar

TiO₂ Yarı İletkenin Kullanım Alanları

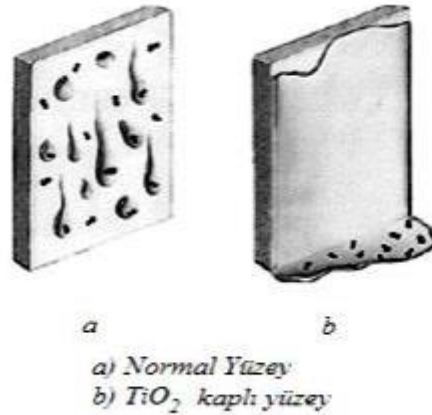
TiO₂'nin fotokatalizör olarak çeşitli kullanım alanları mevcuttur. Bunlardan bazıları aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Nakata *et al.* 2012).



Şekil 15. TiO_2 yarı iletkenin kullanım alanları.

Antibakteriyel uygulamalar

Çeşitli bakterilerin yok edilmesinde TiO_2 fotokatalizörleri sıklıkla kullanılmaktadır. Dolayısıyla kendi kendini temizleme özelliği sayesinde antibakteriyel yüzeyler elde edilebilmektedir. Çalışmalarda E coli bakterisi çoğunlukla kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki belirli bir süre yapılan ışınlamalarla bakterilerin % 50'si yok olurken TiO_2 kaplı yüzeylerde bakterilerin tamamına yakını yok olmuştur. Dolayısıyla bu yüzeyler hastanelerde, evlerde ve okul gibi çeşitli ortamlarda kullanılmaktadır.



Şekil 16. TiO_2 kaplı yüzeyin bakteriyel direnci

Pigment endüstrisi

TiO_2 'nin yüksek kırılma indisine sahip olması mat boyaların oluşturulmasını sağlamaktadır. Dolayısıyla boya endüstrisinde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu boyaların yüzey koruyucu özelliği de mevcuttur. Eğer kullanılan boya nano parçacıklı TiO_2 ise daha az zararlı

olup boyanın daha yüksek performans göstermesini sağlamaktadır.

Hava temizleyici ve koku giderici etkisi

Organik bileşiklerde bulunan moleküler bağlar hidroksil radikaller (OH) yardımıyla parçalanır. Daha sonra zararsız olan tek moleküllü formlara dönüşürler. Buda hava ortamındaki çeşitli zehirli gazların (sigara, benzin, formaldehit.) kokusunu ve insanlara zararlı olan etkisini büyük ölçüde azaltır.

Ağır metal giderimi

Fotokatalizlerin çevresel uygulamaları çeşitli ağır metallerin gideriminde kullanılmaktadır. Bu metaller, Kurşun (Pb), Krom (Cr), Arsenik (As), Kadmiyum (Cd) ve Bakır (Cu) ve Nikel (Ni) gibi metaller olarak sıralanabilir. Ayrıca gümüş, platinyum gibi metallerin geri kazanımında da kullanılmaktadır.

İnorganik bileşiklerin giderimi

İnorganik bileşiklerin büyük bir bölümü katalizörün yüzeyinde fotokimyasal bir dönüşüme duyarlıdır. Klorat ve Bromat halojen tuzu iyonları, nitrik oksit, rhodium türleri, palladium ve sülfür türleri gibi inorganik yapılar bozunabilir. $AgNO_3$, organometalik bileşikler (CH_3HgCl vb.) $HgCl$ gibi metal tuzları sudan giderilebilir.

Suyun dezenfektasyonu ve atık suların temizlenmesi

Çeşitli bakteri ve virüslerin yok edilmesinde katalizler kullanılır. Bunlar Streptococcus mutans, Streptococcus natuss, Streptococcus cricetus, Escherichia coli, Scaccharomyces cerevisisas, Lactobacillus Acidophilus, Poliovirus'ler olarak sıralanabilir. Su kaynaklarında alglerin üremesi ya da çeşitli toksinlerin giderimi ve uzaklaştırılmasında TiO_2 katalizörleri yüksek verim sağlamaktadır. TiO_2 fotokatalizörleri görünür bölge ya da UV ışınları altında gerçekleşen yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarıyla çeşitli organik kirlilikleri su gibi zararsız bir hale dönüştürürler. Bu yöntemlerle bakteri ve virüs gibi zararlı biyolojik etmenleri gidermiş olurlar. Fabrika ve evsel atık suların temizlenmeinde de sıklıkla kullanılan bir metottur.

Fotokatalitik Aktiviteyi Etkileyen Faktörler

Fotokatalitik aktivite gerçekleşen tepkimenin hızı olarak tanımlanır. Dolayısıyla fotokatalitik aktiviteyi etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Bunlar; substrat konsantrasyonu, ortamın pH'ı, oksijen basıncı, ışın şiddetinin etkisi, sıcaklık ve katalizör yüklemesi gibi koşullardır. Ayrıca kristal boyutu ve türü, yarı iletkenin partikül boyutu ve yüzey alanı,anyon

ve katyonlar gibi diğer faktörlerde fotokatalitik aktiviteyi etkileyen bir diğer faktörlerdir (da Silva 2008). Bunlardan bazıları şu şekilde açıklanabilir.

Yüzey alanı

Fotokatalitik çalışmalarda, fotokatalizin TiO_2 'nin yüzeyinde meydana geldiği bilinmektedir. İletim bandındaki elektronlar veya valans bandı arasındaki boşluklar arasında bir etkileşim meydana gelmektedir. Bu bir fotokataliz olayıdır işlemin sonucunda ise oksidasyon oluşur. Meydana gelen bir diğer olay ise çözelti ve reaktif oksijen türleri arasındaki organik moleküllerde oluşur. Fotokatalitik aktivitede büyük bir yüzey alanı istenir. Geniş bir yüzey alanı fotodegrasyon reaksiyonlarında belirleyici faktördür (Ayllon *et al.* 1999).

Katalizör yüklemesi

Fotokatalitik reaksiyonlarda belirli oranlarda gerçekleştirilen reaksiyonlar katalizör kütlesiyle bağlantılıdır. Katalizör yüklemesi belirli bir miktarda yapılan katalizör yüklemesi verimli bir foton oluşturup fazla katalizörü önleyerek emilimi gerçekleştirir. Bunu belirleyen miktar ise TiO_2 'nin maksimum değeridir (da Silva 2008).

Sıcaklık

Fotokatalitik sistemler sıcaklığa ihtiyaç duymazlar herhangi bir oda sıcaklığında bile çalışabilirler. Fakat su arıtma gibi işlemlerde sıcaklık önemli bir faktördür. Bunun sebebi ise, ısıtma suyunun yüksek ısı kapasitesine sahip olması ve bununla birlikte enerji harcamasına ihtiyaç duymasıdır (da Silva 2008).

Ortamın pH'ı

Fotokatalitik performansı etkileyen bir diğer faktör de ortamın pH'ıdır. Ortamın asitlik-bazlık derecesi önemlidir. Bu substrat ve TiO_2 parçacıkları arasındaki elektrostatik etkileşimle ilişkilidir. Fotokatalitik reaksiyonlar yüzeylerde gerçekleştiğinden pH değişimi adsorbsiyon işlemini etkilemektedir. TiO_2 yarı iletkenleri kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik reaksiyonlar için, yarı iletken parçacıkların süspansiyonda dağılımı, foto bozunma hızının dağılımı üzerinde pH etkisi oldukça önemlidir (da Silva 2008).

Uygulanan ışın şiddetinin etkisi

Fotokatalitik tepkimelerde ışın şiddetine bağlı olarak bazı değişiklikler meydana gelmektedir. Eğer tepkimede düşük şiddetli bir ışın etki ederse parçalanma tepkime hızı ile doğrusal bir artış meydana getirir. Yani tepkime hızı ışın yoğunluğuyla doğrusal hareket eder (Liang *et al.* 2014).

TiO₂'nin Modifikasyon Yöntemleri

Metal ve metal olmayan anyonik türlerle katkılama

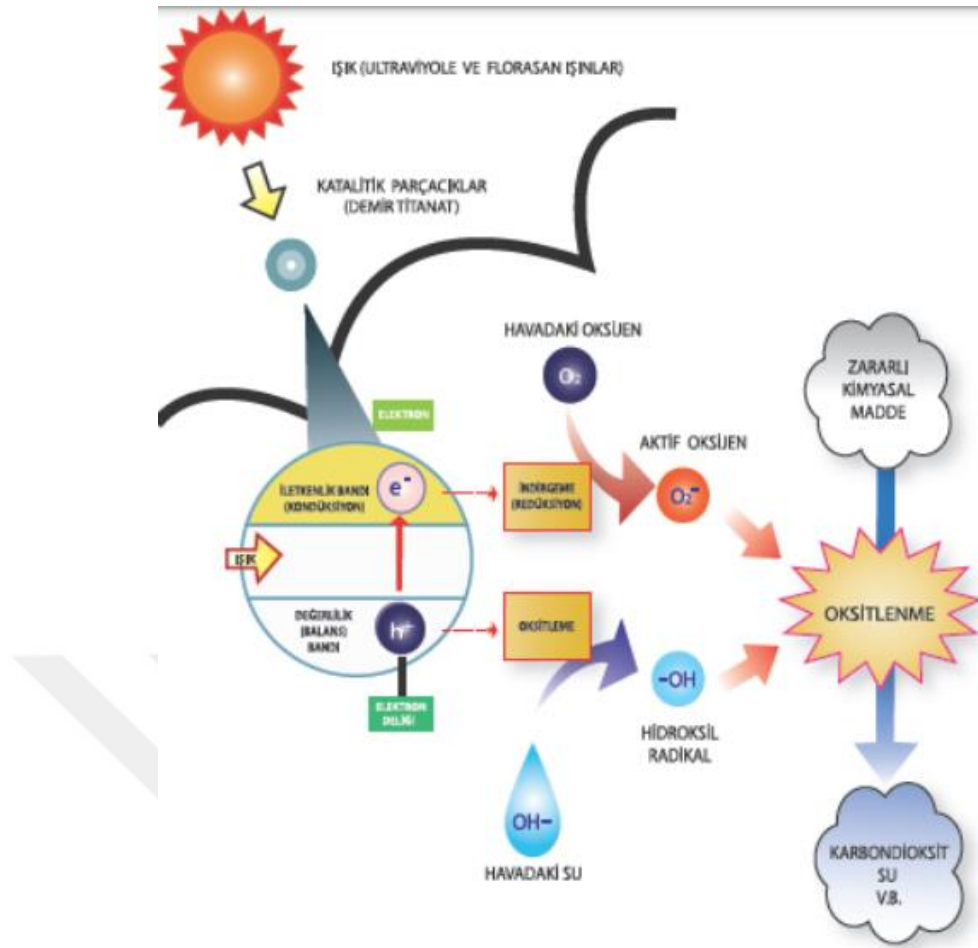
Kafes yapısının ve yüzey bileşiminin nanomalzemelerin işlevselliğini ve verimliliğini büyük ölçüde etkilediği yaygın olarak kabul edilmektedir. Birçok araştırmacı, nanomalzemelerin kristal kafesine aktif ikincil türlerin dahil edilmesinin, optik emilimini büyük ölçüde değiştirdiğini ve yük taşıyıcısının rekombinasyonunu baskıladığını bulmuştur. 2014 yılında Hou ve ark., deiyonize su ve çeşitli konsantrasyonlarda amonyak çözeltisine batırılmış N katkılı TiO₂ nanotüplerin hidrotermal sentezini gerçekleştirmiştir. Deiyonize su ile amonyak sulu çözeltisi arasındaki molar oranın TiO₂ morfolojisi üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğunu görülmüştür. Amonyak çözeltisine batırılan numunelerin, suya batırılardan daha yüksek absorpsiyona sahip olduğunu buldular. Ayrıca, bant aralığı, nitrojen katkılandıktan sonra etkin bir şekilde 3,2 eV'den 2,84 eV'ye düşmüştür ve fotojenere edilmiş taşıyıcının ayrılmasını kolaylaştırmıştır. Bu N-katkılı TiO₂ bölgesini önemli ölçüde geliştirilmiş ve görünür ışık aktivitesiyle sonuçlanmıştır.

İnorganik asitlerle modifikasyon

İnorganik asitler ile yüzey modifikasyonu nötr su içinde TiO₂ fotokatalizörünün yüzeyine taşınan yük özellikleri değiştirebilir olduğu gösterilmiştir. Yeni eklenen yüzey grupları, fotojenere edilmiş yük taşıyıcılarının ayrılmasını büyük ölçüde teşvik ederek, gelişmiş fotokatalitik aktivitelere yol açabilmektedir. Doğal olarak, inorganik asitlerle yüzey modifikasyonunun, fotokatalizör yüzeyinde O₂'nin adsorpsiyonunu büyük ölçüde desteklediği kabul edilmektedir ki bu, fotokatalitik aktiviteler için çok önemlidir.

Fotokatalitik Sistem

Fotokatalitik kavramı, insan sağlığına ve organik malzemelere hiçbir şekilde zarar vermeyen, bir kere kullanıldığında uzunca bir zaman etkisini koruyan ve ışık enerjisi yardımıyla kimyasal bir reaksiyon meydana getiren, fotokimyasal ve nanoteknolojik yüzey kaplama ürünüdür. Bir fotokatalitik sistemin zararlı organik maddeleri çözme mekanizması Şekil 17'de gösterilmiştir.



Şekil 17. Fotokatalitik sistem mekanizması

GA-TiO₂ Fotokatalizörü

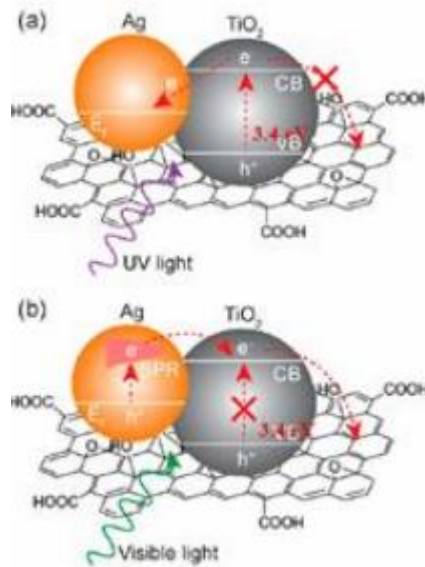
Grafen iki boyutlu bir malzeme olarak, altıgen bir yapıdaki karbon atomlarının birleşmesiyle oluşan bir yapı olarak bilinmektedir. Bu yapı çok geniş yüzey alanı, oldukça yüksek elektron taşıma kapasitesi, yüksek elektriksel iletkenlik ve termal özellik gibi birçok göze çarpan özelliğe sahip olması nedeniyle son yıllarda ileri teknoloji malzeme çalışmalarında kullanımını yaygın kılmıştır (Sohail *et al.* 2017). Grafen, geniş yüzey alanına sahip olmasının yanında absorblama, yüksek elektron mobilitesi ve ışığa karşı duyarlılığını yükseltme yetenekleri sayesinde ışıkla uyarılan elektronları TiO₂ bant aralığında çok hızlı bir şekilde iletip yarı iletken olan bu malzemelerin fotokatalitik aktivitesini de artırmaktadır. Ancak, grafenin hidrofobik bir yapıda olması nedeniyle çözültide homojen bir şekilde dağılmayı engellemektedir. Sıvı ortamda bulunan grafen oksite karboksil, hidroksil ve ester gibi oksijen içeren fonksiyonel grupların bağlı bulunması tabakaların homojen ve kolay bir şekilde ayrılmasına katkı sağlamaktadır (Li *et al.* 2013). Literatürde kolay ve etkili bir şekilde GO elde etmek için Hummers metodu oldukça yaygın kullanılmaktadır. Ancak bu fonksiyonel grupların GO yapısına ilave edilmesiyle elektron hareketliliğini azaltmaktadır. Bu yüzden daha kararlı

yapıdaki ve grafenle benzer özellikler gösteren rGO fotokatalitik uygulamalarda karbon içerikli katkı olarak kullanılmaktadır (Wang 2012).

2.20. GA-TiO₂-Ag Fotokatalizörü

Soy metal olan Ag'nin grafenle olan birleşimi TiO₂'nin fotokatalitik performansı üzerine olumlu etkilediği gözlemlenmiştir. Ag yük taşıyıcıların transfer verimliliğini artırır. Ayrıca gümüş güneş enerjisini optimize etmek içinde kullanılır.

Grafen ise fotokatalistin yük taşıma ve ayırma performansını artırarak fotokatalitik aktiviteyi geliştirebilir. Dolayısıyla üçlü bir kombinasyon fotokatalitik performansa olumlu yönde etki eder. Daha da önemlisi, fotokatalitik aktivitenin artırılması, geniş özgül yüzey alanına, geniş fotoğraf tepkisi bölgelerine ve uygulanabilir elektron transfer yolunun neden olduğu foto-indüklü yük taşıyıcıların yüksek verimli ayrılması ve iletilmesine atfedilebilir (Tian *et al.* 2017). Liu ve diğ. 2 boyutlu grafit oksit (GO) tabakalarını, 1D TiO₂ nano çubuklarını ve 0D Ag nanopartiküllerini, çok fonksiyonlu bir nanokompozit (GO-TiO₂-Ag) 'yi bir iki aşamalı bir yöntemle inşa etmek için daha fazla entegre etti. GO-TiO₂-Ag, GO-TiO₂ ve GO-Ag'e göre önemli ölçüde artmış foto-biyosidal kabiliyetinin yanı sıra E. coli'ye karşı mükemmel bir inaktivasyon sergiledi (Wang *et al.* 2015). Üstelik GO uygulaması nanokompozitlerin genel optik bant boşluğunu azaltır ve elektron boşluğu (e-h) rekombinasyon oranını en aza indirir ve nanokompozitin görünür ışık fotokatalitik aktivitesini iyileştirir (Mathpal *et al.* 2014). Şekil 18'de UV ve görünür ışık uyarımı altında Ag-TiO₂-GO nanokompozitlerinde olası elektron transfer yolları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 18. (a) UV ve (b) görünür ışık uyarımı altında Ag-TiO₂-GO nanokompozitlerinde olası elektron transfer yollarının şematik temsili

Gümüş ve Özellikleri (Ag)

Gümüş atomik numarası 47, atom ağırlığı ise 107,87 gram olan metalik bir elementtir. Saf gümüş neredeyse beyaz, parlak, yumuşak, çok sünek, dövülebilir, mükemmel bir ısı ve elektrik iletkenidir. Kimyasal olarak aktif bir metal değildir, ancak nitrik asit (nitratı oluşturan) ve sıcak konsantrasyonlu sülfürik asitle kimyasal bir etkileşime girmektedir. Tüm metaller arasında en yüksek elektrik iletkenliğine sahiptir, ancak daha yüksek maliyeti, elektriksel amaçlarla yaygın olarak kullanılmasını engellemiştir. Gümüş, bileşiklerinde neredeyse her zaman tek değerlidir. Havada oksitlenmez, ancak havada bulunan hidrojen sülfür ile reaksiyona girerek gümüş sülfür oluşturur (kararma). Gümüş suda stabildir (Altuner 2014).

Bor ve Özellikleri (B)

Bor atomik numarası 5, atom kütlesi ise 10,81 g/mol⁻¹ olan bir elementtir. Bor periyodik tablodaki 13. grubun metal olmayan tek elementidir. Bor elektron açısından yetersizdir ve boş olan p-orbitaline sahiptir. En çok bilineni, oksijen, su, asitler ve alkalilere karşı reaktif olmayan, koyu renkli bir toz olan amorf bor olan çeşitli formlara sahiptir. Borürler oluşturmak amacıyla metallerle reaksiyona girmektedir.

Bor yüksek sıcaklıklarda iyi bir iletkenidir ancak standart sıcaklıklarda zayıf elektrik iletkenidir.

Nikel ve Özellikleri (Ni)

Atom numarası 28, atom ağırlığı ise 58,69 olan bir metaldir. Dövülebilir, sünektir ve üstün mukavemet ve korozyon direncine sahiptir. Nikel, kübik kristaller oluşturan sert gümüş beyaz bir metaldir. Metal, ısı ve elektrik iletkenidir ve 345°C'nin altında manyetik özellikler sergiler. Korozyona karşı oldukça dirençli olduğundan diğer metalleri kaplamada kullanılmaktadır.

Kadmiyum ve Özellikleri (Cd)

Kadmiyum, parlak, gümüş-beyaz, sünek, çok yumuşak bir metaldir. Yüzeyinin mavimsi bir tonu vardır ve metal bıçakla kesilebilecek kadar yumuşaktır, ancak havada kararır. Asitlerde çözünür ancak alkalilerde çözünmez. Pek çok açıdan çinkoya benzer, ancak daha karmaşık bileşikler oluşturur.

Polimer Matrisli İnce Film Malzemelerin Üretim Yöntemleri

Literatür destekli yapılan çalışmalardan elde edilen bilgilere göre; grafen üretim yöntemleri;

- Staundenmaier Metodu
- Offeman Metodu
- Hummer Metodu olmak üzere 3 tanedir.

Grafit pulları üzerinde Hummer yönteminin değiştirilmiş bir formunu kullanarak, grafit toplu halde GO'ya dönüştürülebilir. Grafen gibi, GO, aynı tek karbon atomu tabakası olarak karakterize edilir, ancak bunun yerine, oksit grupları (-O-) hidroksil grupları (-OH) ve karboksil grupları (-COOH) dahil olmak üzere yüzeyi boyunca ilave fonksiyonel gruplar ile karakterize edilir.

Bu yöntemlerde kuvvetli asit ve oksidantlar kullanılarak grafitin oksidasyonu işlemine dayanmaktadır. Bu yöntemler içerisinde oksitleme derecesi en iyi olan yöntem Hummer metotudur. Metal/TiO₂ /Grafen Aerojel kompozit yapılarını elde edebilmek içinde; Hidrotermal, Solvotermal, Sol-jel, elektrokimyasal yöntem metotları kullanılmaktadır (Swain III 2017).

Hidrotermal yöntem

Ortam sıcaklığından yüksek sıcaklık ve ortam basıncından yüksek basınçlarda gerçekleşen sentez işlemine hidrotermal sentez denir. Çözeltinin elektrik iletkenliğinde çok yüksek artış, yoğunluğundaki yüksek düşüş, madde taşınımının çok kolay ve hızlı olması gibi özellikler bu yöntemde sıralanabilmektedir (Byrappa and Yoshimura 2001).



Şekil 19. Hidrotermal yöntemle üretilen kuvars

Solvotermal yöntem

Solvotermal sentez, metaller, yarı iletkenler, seramikler ve polimerler gibi çeşitli malzemeleri hazırlamak için kullanılan bir yöntemdir. İşlem, sentez sırasında öncülerin etkileşimini kolaylaştıran orta ila yüksek basınç (tipik olarak 1 atm ile 10.000 atm arasında) ve sıcaklık (tipik olarak 100°C ile 1000°C arasında) altında bir çözücünün kullanılmasını içerir (Zhou *et al.* 2011). Çözücü olarak su kullanılıyorsa, yönteme "hidrotermal sentez" denir. Eğer çözücü alkol ya da başka bir inorganik çözücü ise bu solvotermal sentez olur. İşlem, ince filmler, toplu tozlar, tek kristaller ve nanokristaller dahil olmak üzere birçok geometri

hazırlamak için kullanılabilir. Yöntem, diğer sentetik yollardan kolayca oluşturulamayan yeni malzemeler dahil olmak üzere termodinamik açıdan kararlı ve yarı kararlı durumları hazırlamak için kullanılabilir. Son on yılda, solvotermal sentezle ilgili literatürün çoğunluğu (~%80) nanokristallere odaklanmıştır (Demazeau 2010).

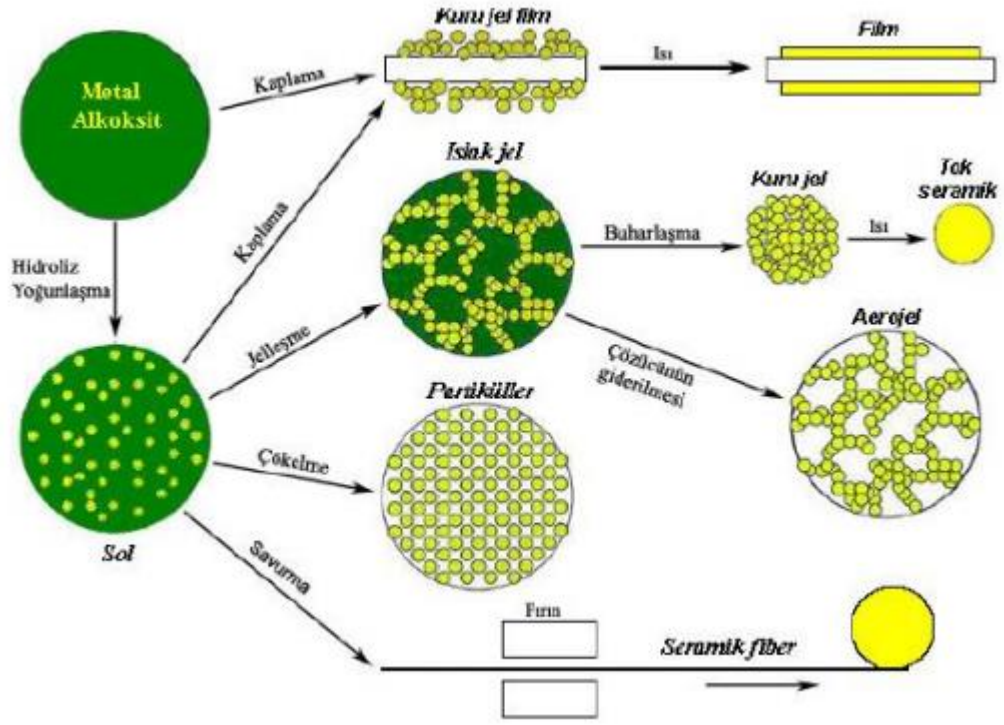
Elektrokimyasal yöntem

TiO₂ esaslı nanomalzemelerin elde edilmesinde, elektrokimyasal yöntemler, çevre dostu olmaları, ekonomik olmaları üretilen filmin kalınlığının ayarlanmasına imkân vermeleri, yüksek sıcaklık gerektirmemeleri gibi nedenlerle son zamanlarda kullanılan önemli bir üretim metodudur.

Sol-jel yöntemi

Günümüzde, sol-jel (solution-gelation) yöntemi kullanılarak tozların ve homojen kaplamaların temin edilmesi sıklıkla kullanılan bir yöntem haline gelmiştir.

- Proses; başlangıç elementlerin hidrolizi, jel eldesi için solün yoğunlaştırılması, dayanımının artırılması için yaşlandırma, ön kurutma ve son olarak sinterleme adımlarından oluşmaktadır.
- Sol-jel yönteminden elde edilen solüsyonların jelleşmesini takiben yüzeye istenilen kalınlıkta ve dağılımda uygulanabilmesi için fırça, daldırma metodu (dip coating) kullanarak veya döndürme metodu (spin-coating) kullanarak kaplama elde edilebilmektedir.
- İstenilen materyal üzerine gerekli özellikleri sergileyen sol-jel kaplamalar elde etmek için, yüzeyin düzgün olarak temizlenmiş olması, kaplama yapılan ortamın temiz olması ve çözeltinin filtreden geçirilmiş olması gerekmektedir.



Şekil 20. Sol – jel üretimi sırasında gözlemlenen basamaklar

MATERYAL VE METOT

Materyal

Grafen oksit sentezinde kullanılan malzemeler

Grafit tozları (powder $<45\mu\text{m}\geq 99.99\%$, Sigma Aldrich), Sülfürik asit (H_2SO_4 , 95-97% Merck), Sodyum Nitrat (NaNO_3), Potasyum Permanganat (KMNO_4) ve Hidrojen peroksit (H_2O_2 , %30, Sigma Aldrich) ve distile su kullanılmıştır

Grafen aerojel (GA) sentezinde kullanılan malzemeler

Hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen GA sentezinde, sentezlenen GO partikülleri, etanol (Sigma Aldrich, %99,8) ve distile su kullanılmıştır. Hidrotermal sentez için 200 ml'lik teflon kaplı paslanmaz çelik otoklav reaktörü kullanılmıştır ve kurutma işlemi için PH050A model etüv kullanılmıştır.

TiO₂'nin sentezinde kullanılan malzemeler

Titanyum nanopartiküllerini elde etmek için kullanılan, Titanyum (IV) izopropoksit (TTIP, Sigma Aldrich, %97), etanol (Sigma Aldrich, %99,8) firmasından temin edilmiştir.

TiO₂-Ag sentezinde kullanılan malzemeler

Titanyum izopropoksit (TTIP), etanol, distile su, sitrik asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), nitrik asit (HNO_3), gümüş nitrat (AgNO_3) kullanılmıştır.

GA-TiO₂-Ag sentezinde kullanılan malzemeler

Sentezlenen Ag-TiO₂ tozları, GO partikülleri, etanol (Sigma Aldrich, %99,8), AgNO_3 (Gümüş Nitrat, %99), distile su kullanılmıştır.

TiO₂-Ni sentezinde kullanılan malzemeler

TiO₂ nanopartikülleri, nikel nitrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sodyum hidroksit (NaOH) ve distile su kullanılmıştır.

GA-TiO₂-Ni sentezinde kullanılan malzemeler

GO partikülleri, Ni-TiO₂ tozları, etanol (Sigma Aldrich, %99,8), distile su kullanılmıştır.

Yöntem

Grafen oksit (GO) sentezi

Grafen oksit sentezi için en yaygın olarak kullanılan Hummer yöntemi kullanılmıştır. İlk aşamada 69 ml sülfirik asit, 3 gr grafit tozu, 1,5 gr sodyum nitrat (NaNO_3) 250 ml erlen içerisinde karıştırılmıştır. Hazırlanan bu çözelti bir buz banyosu içine yerleştirilerek çözelti sıcaklığının 0°C 'ye inmesi sağlanmıştır. 9 gr potasyum permanganat sıcaklığı düşen bu çözelti içerisine ilave edilmiştir. Daha sonra sıcaklığın bir miktar yükselmesi için oda sıcaklığında bir süre bekletilmiştir. 138 ml iyonize su ilavesi yapılarak 98°C 'de 15 dakika karıştırılıp, 480 ml su ilavesi yapıldıktan sonra %30'luk H_2O_2 damlatılarak kahverengi rengin sarıya dönüşmesi sağlanmıştır. Oksitlenme aşaması bu şekilde tamamlandıktan sonra grafen oksit etanol ile birkaç defa yıkanıp uygun pH ortamı sağlanmıştır. Elde edilen grafen oksit partikülleri 60°C 'de kurutulmaya bırakılmıştır.

Grafen aerojel (GA) sentezi

1,25 gr GO, 100 ml su ve 100 ml alkol karışımı içerisinde yaklaşık 1 saat boyunca sonike edilmiştir. Sonra karışım otoklava aktarılıp 24 saat boyunca 180°C sıcaklıkta bekletilmiştir. Meydana gelen grafen arojeller etanol yardımıyla yıkanıp süzgeç kağıdından geçirilerek süzülmüştür. Sonra etüvde 60°C 'de kurutulmuştur.

TiO_2 nanopartiküllerinin sentezi

20 ml titanyum izopropoksit ,140 ml etanol içerisinde 15 dakika boyunca manyetik olarak karıştırılarak TiO_2 sentezlenmiştir. Daha sonra 80°C 'de 1 saat boyunca reflux işlemi yapılmıştır. Elde edilen titanyum solüsyonu süzülüp 60°C 'de kurutulmuştur. Sonra 500°C 'de 3 saat boyunca kalsine edilmiştir.

Ag - TiO_2 sentezi

Ag ve TiO_2 sentezinde 22 ml titanyum izopropoksit (TTIP) ve 150 ml etanol titanyum solüsyonu içerisinde 45 dakika boyunca karıştırılmıştır. Diğer yandan 40 ml distile su (DI), AgNO_3 ve 5 ml sitrik asit çözeltisi oluşturulan titanyum solüsyonu içerisine eklendi. En sonunda 0,5 molar nitrik asit karıştırma sırasında pH'ı 2-3 arasında ayarlandı.

GA- TiO_2 -Ag sentezi

Bu sentezde 0,2 gr grafen oksit ile 1,1 gr Ag- TiO_2 tozları 80 ml etanol ve 80 ml saf su içerisinde çözündürüldü. Daha sonra 120°C 'de 3 saat otoklavda bekletildi. Süzülüp kurutuldu.

TiO₂-Ni sentezi

Bu sentezde 100 ml distile su içerisinde 1 gr TiO₂ nanopartikülleri ultrases cihazıyla partiküller dağıtıldı. 70°C'de 30 dakika boyunca karıştırıldı. Diğer yandan 1 gr Ni(NO₃)₂·6H₂O ,50 ml saf su içerisinde 70° C sıcaklıkta çözündürüldü. 30 dakika sonunda Ni solüsyonu pH'ı 0,1 molar olan NaOH çözeltisi ile 10'a ayarlandı. Ni solüsyonu Ti solüsyonuna eklendi ve 90 dakika boyunca karıştırıldı. Süzüldü, kurutuldu ve 500°C 'de 3 saat kalsine edildi.

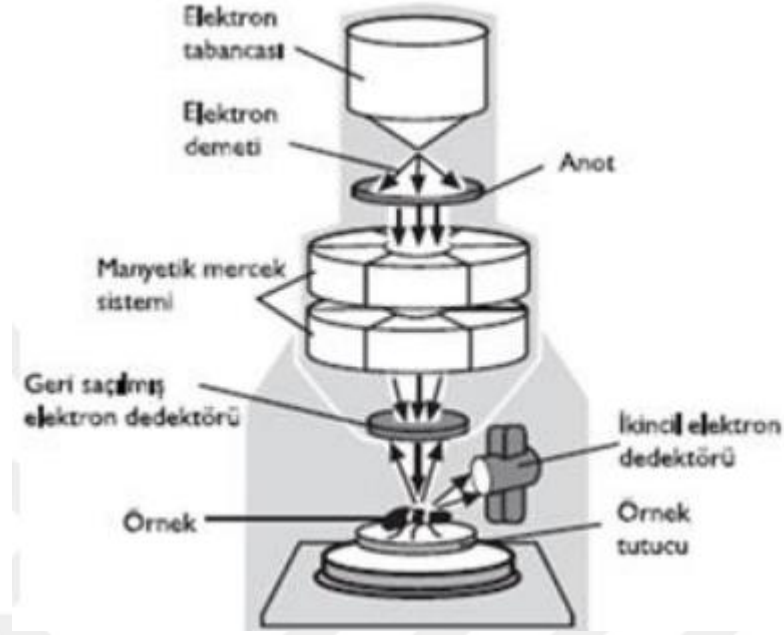
GA-TiO₂-Ni sentezi

Bu sentezde 0,2 gr grafen oksit ile 1,1 gr Ni-TiO₂ kompozitleri 80 ml etanol ve 80 ml saf su içerisinde çözündürüldü. Daha sonra 120°C' de 3 saat otoklavda bekletildi. Süzülüp kurutuldu.

Sentezlenen Nanokompozitlerin Karakterizasyonu İçin Kullanılan Cihazlar

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu, numuneyi "görüntülemek" yapısı ve bileşimi hakkında bilgi edinmek için ışık yerine odaklanmış bir elektron demeti kullanmaları dışında tam olarak optik benzerleri gibi çalışır. Yeterli ışık verildiğinde, 0,2 mm'lik iki noktayı ayırt edebilir. Noktalar birbirine daha yakınsa, tek bir nokta olarak görünecektir. Benzer şekilde, ışık mikroskopları, kırmızı kan hücresi (7 µm) veya insan saçı (100 µm) gibi yaklaşık bir mikrometre (metrenin milyonda biri) kadar küçük nesnelere görmek için görünür ışık (400-700nm) ve şeffaf lensler kullanır. Işık mikroskobu yaklaşık 1000x büyütme oranına sahiptir ve gözün 200 nm ile ayrılmış nesnelere çözmesini sağlar. Elektron Mikroskopları, ışık fiziğiyle sınırlı olan ışık mikroskoplarının sınırlamaları nedeniyle geliştirilmiştir. Elektron Mikroskopları, çok daha yüksek büyütme kapasitesine sahiptir ve bir ışık mikroskobundan daha büyük bir çözme gücüne sahiptir, bu da hücre altı, moleküler ve atomik düzeyde çok daha küçük nesnelere görmesine izin verir. Optik mikroskobun çözünürlüğü, bir numune üzerindeki iki nokta arasındaki en kısa mesafe olarak tanımlanır ve bu mesafe, gözlemci veya kamera sistemi tarafından ayrı öğeler olarak hala ayırt edilebilir. Çözünürlük ($r = \lambda / (2NA)$), λ görüntüleme dalga boyu olduğunda, NA objektif sayısal açıklıktır. Büyütme, bir şeyin fiziksel boyutunu değil görünümünü büyütme işlemidir. Büyütme, görüntü mesafesinin nesne mesafesine oranı olarak tanımlanır.



Şekil 21. SEM cihazının şematik gösterimi

X ışınları saçılımı (X-ray Diffraction, XRD)

X-ışını toz kırınımı (XRD), kristal bir malzemenin faz tanımlamasında kullanılmakta olan hızlı bir analitik tekniktir ve birim hücre boyutları hakkında bilgi sağlayabilir. Analiz edilen malzeme ince öğütülür, homojenleştirilir ve ortalama yığın bileşimi belirlenir. Max von Laue, 1912’de, kristal malzemelerin, kristal kafesteki düzlemlerin aralıklarına benzer X-ışını dalga boyları için üç boyutlu kırınım ızgarası görevi gördüğünü bulmuştur. X ışını kırınımı artık atomik aralıkların ve kristal yapıların incelenmesi için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir.

X ışını kırınımı, monokromatik X ışınlarının ve bir kristalin numunenin yapıcı müdahalesine dayanır. X-ışınları bir katot ışını tüpü tarafından meydana getirilip, monokromatik radyasyon üretmek amacıyla filtrelenir, konsantre etmek için koşutlanır ve numuneye doğru yönlendirilir. Olay ışınlarının numuneye etkileşimi, koşullar Bragg yasasında ve kırınımlı bir ışın üretir. Bu yasa, elektromanyetik radyasyonun dalga boyunu, kristalin bir numunedeki kafes aralığı ve kırınım açısı ile ilişkilendirir. Bu kırılan X-ışınları sonra tespit edilip, işlenir ve daha sonra da sayılır.

UV – spektroskopisi

UV spektrofotometresinde ışın demetinin yüzeyden veya herhangi bir örnekten geçtikten sonraki azalmasını ölçmek esastır. Burada ışık numunenin içinden geçtikten sonra bir kısmı absorblanıp bu ışık şiddetindeki değişim analiz edilir. Numune bir küvet içerisine konup analizi yapıldıktan sonra konsantrasyonu belirlenir.

Ultrases (Sonikasyon)

Ultrases oluşmasında bir zarı, bir teli titreştirmek gibi işitilebilir bir ses üretim yöntemlerine benzer birden fazla mekanik method olmasına rağmen ultrases oluşumunda piezoelektrik olaylardan faydalanılmaktadır. Piezoelektrik olay, üzerine mekanik bir basınç uygulanarak bazı seramik ve kristal malzemelerde bir elektriksel gerilimin meydana gelmesi anlamına gelmektedir. Malzeme genişleyip daha sonra daralarak titreşip ses oluşturur. Piezoelektrik olay çift yönlüdür; ters piezoelektrik olayla ultrases oluşur, sistem verici olarak kullanılmaktadır. Normal piezoelektrik olayla ultrases algılanır, sistem alıcı olarak kullanılır (Nuengmatcha *et al.* 2016). Aşağıda ise ultrases cihazı gösterilmiştir.



Şekil 22. Ultrases cihazı

Santrifüj cihazı

Santrifüjleme işlemi deney tüpleri içerisinde bulunan numunelerin yüksek bir hızla döndürerek birbirlerinden ayrışmalarını sağlar. Ağır olan partiküller deney tüpünün altında birikir hafif olanlar ise üst kısımda toplanır. Burada dairesel bir hareket söz konusudur. Emülsiyonların ve süspansiyonların ayrışmasında ön plana çıkan bir cihazdır.

Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

FTIR’de, mikrodalga ile görünür bölge arasında bulunan enerjinin malzemelerin molekülleri ile absorblanması temeline dayanan bir metottur. Absorblanan bu ışınlar numunede titreşime sebep olarak her numunede kendine has bir spektrum oluşturmaktadır. Ayrıca bu yöntemde elde edilen numunelerin kimyasal yapıları tespit edilmektedir.

Sentezlenen Nanokompozitlerin Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi

Brillant Green çözeltisinin fotokatalitik aktivitelerini TiO_2 , TiO_2-Ni , TiO_2-Ag , $GA-TiO_2-Ni$, $GA-TiO_2-Ag$, GA nanaokompozitleri kullanılarak inceleme yapılmıştır. Yapılan

fotokatalitik çalışmalarda çözelti hacmi 400 ml, boya konsantrasyonu 20 ppm, sıcaklık 25°C, ışık şiddeti 44W/m² ve katalizör miktarı 100 mg olarak sabit belirlenmiştir. UV ışık altında yapılan deneme çalışmaları Çizelge 3.1’de gösterilmektedir.

Tablo 1. Sentezlenmiş Olan Nanokompozitlerin UV Işıma Altında Brilliant Green Boyar Maddesi Giderimi Çalışma Sonuçları

Zaman(dk)	Ticari TiO ₂	Sentez TiO ₂	Ag-TiO ₂	Ni-TiO ₂	GA-TiO ₂ -Ag	GA-TiO ₂ -Ni
0	20	20	20	20	20	20
5	19,558	19,653	19,125	19,368	18,235	18,763
10	18,568	19,157	17,984	18,365	16,523	17,235
15	17,697	18,406	16,665	17,314	14,986	15,763
30	14,576	15,585	12,862	13,657	10,435	11,863
45	11,902	12,625	9,658	10,635	7,035	8,325
60	10,289	10,935	7,235	8,365	4,865	6,032
75	9,235	9,936	5,325	6,686	2,865	4,125
90	8,435	9,186	4,165	5,687	1,687	2,968
105	7,936	8,635	3,519	4,856	0,952	2,356
120	7,625	8,363	2,956	4,225	0,356	1,865

Sentezlenmiş olan nanokompozit malzemelerin fotokatalitik aktivitesi BrilliantGreen boyası üzerinde denenmiştir. Boya üzerinde yapılan çalışmada 20 ppm’lik bir boya 25°C’ de 400 ml lik bir çözelti hazırlanarak yapılmıştır ve katalizör miktarı 100 mg sabit tutulmuştur (Kiziltaş and Tekin 2017). Numunelerin konsantrasyonları 624 nm dalga boyunda UV spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir.

Fotokorozyon

Sentezlenen TiO₂, Ag-TiO₂, Ni-TiO₂, GA-Ag-TiO₂ ve GA-Ni-TiO₂ ince filmlerinin fotokorozyon direnci, %3,5’lük NaCl tuzlu suyunda araştırılmıştır. Bütün deneyler bilgisayar kontrollü,3 elektrot bağlantılı (Referans elektrot, karşıt elektrot ve çalışma elektrotu)

potansiyostat/galvanostat ile gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde referans elektrot Ag/AgCl karşıt elektrot (katot) grafit çubuk ve çalışma elektrotu (anot) ise Titanyum levha kullanılarak deney yapılmıştır. Yarım saatlik dengelemeden sonra sonra, E_{ocp} 'ye karşıt -1 V ile $+1$ V katodik aşır potansiyelde (açık devre potansiyeli) başlayıp numuneler belirtilen bir anodik potansiyele ($+1$ V) ulaştığında tarama durdurulmuştur. Sentezlenen ince filmlerin UV ışık altında (254 nm, 44 watt/m² dalga boyundaki UV ışığıyla) ve %3,5'lik NaCl sulu çözeltisi içerisinde korozyona uğratılmış ve belirlenen aralıktaki potansiyel verilerek yapılan kaplamaların fotokorozyon etkinlikleri tespit edilmiştir. Test numunelerinin açıkta kalan alanı yaklaşık $1,5$ cm² olup tüm veriler yüzey alanına göre normalize edilmiştir.

ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

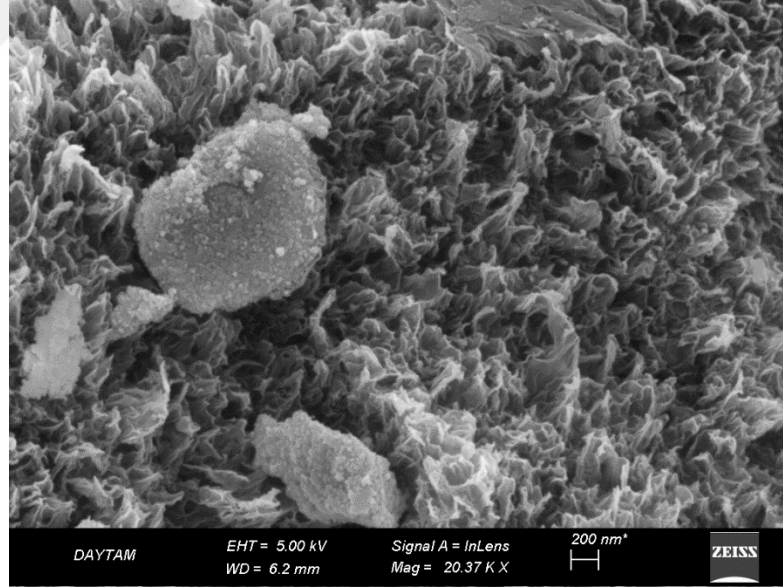
Sentezlenmiş olan saf titanyum (Ti), grafen aerojel (GA), GA-TiO₂-Ag, GA-TiO₂-Ni, TiO₂-Ni, TiO₂-Ag fotokatalizör bileşenlerin, kristal yapıları için XRD, elementel analizi ve yüzey morfolojisi için SEM ve EDS, kimyasal bağ yapılarını incelemek için FTIR analizleri yapılmıştır.

GA Fotokatalizörünün Karakterizasyonu

GA fotokatalizörü hazırlandıktan sonra morfoloji ve elementel analizi için EDS, kristal yapısı için XRD, kimyasal bağ yapılarını incelemek için FTIR, yüzey morfolojisini belirlemek için SEM analizi yapılmıştır.

GA fotokatalizörünün SEM analizi

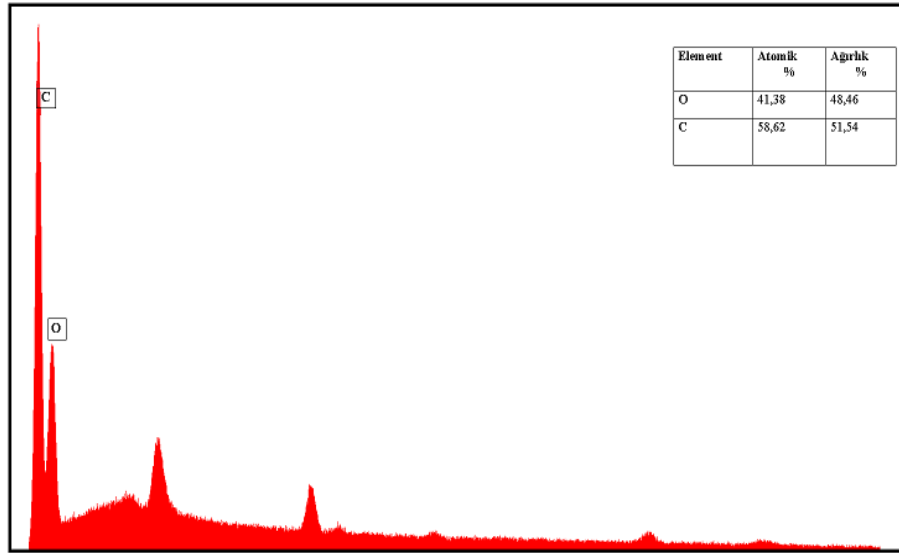
Sentezlenmiş olan GA fotokatalizörünün EDS ve SEM görüntüleri aşağıdaki şekilde gösterilmektedir.



Şekil 23. GA fotokatalizörünün SEM görüntüsü

Şekil 23'de verilen SEM görüntüsü, GA fotokatalizörünün yüzey morfolojisini göstermektedir. Azalan grafit oksit tabakaları büyük GA molekülleriyle biraraya gelmiştir. Esnek ve oldukça ince yapılı grafen tabakaları görülmektedir. Burada görülen kırık grafen tabakaları birden fazla grafenin ağı yapılarının biraraya gelmesiyle oluşmaktadır. Belirli büyüklükte mikropor yapıları GA'de görülmektedir. Dikey olarak görülen kısımda grafen

yapısı paralel bir uzanış sergilerken GA'in gözenekli bölümleri ise çapraz bir şekilde bağlanmıştır. Buda gözenekli bir ağ yapısına sebep olmaktadır (Wang 2013).

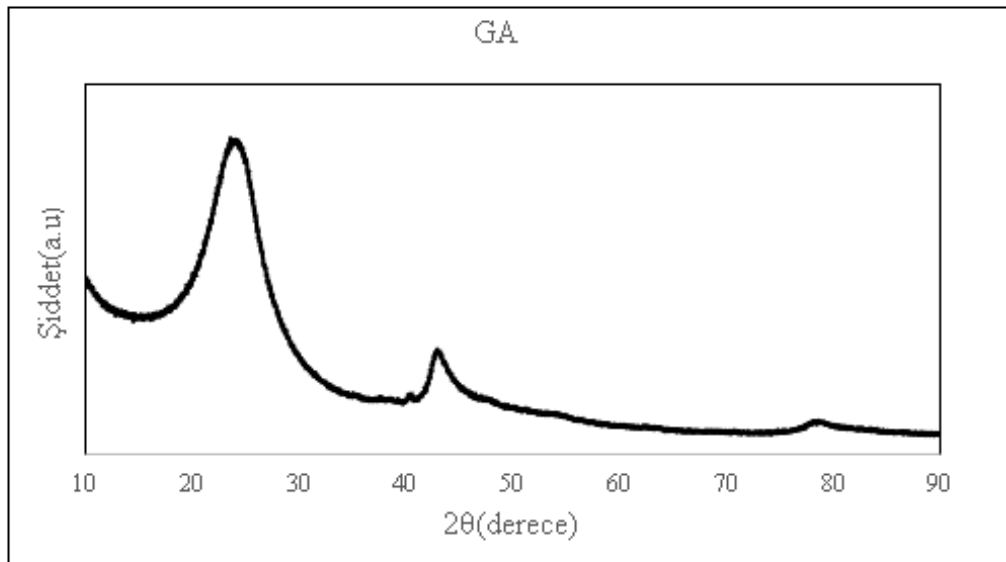


Şekil 24. GA fotokatalizörünün EDS analizi

Şekil 24'de verilen EDS analizine göre oksijen (O) ve karbon (C) atomlarının bulunduğu görülmektedir.

GA fotokatalizörünün XRD analizi

Sentezlenmiş olan GA fotokatalizörünün XRD analizi aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.

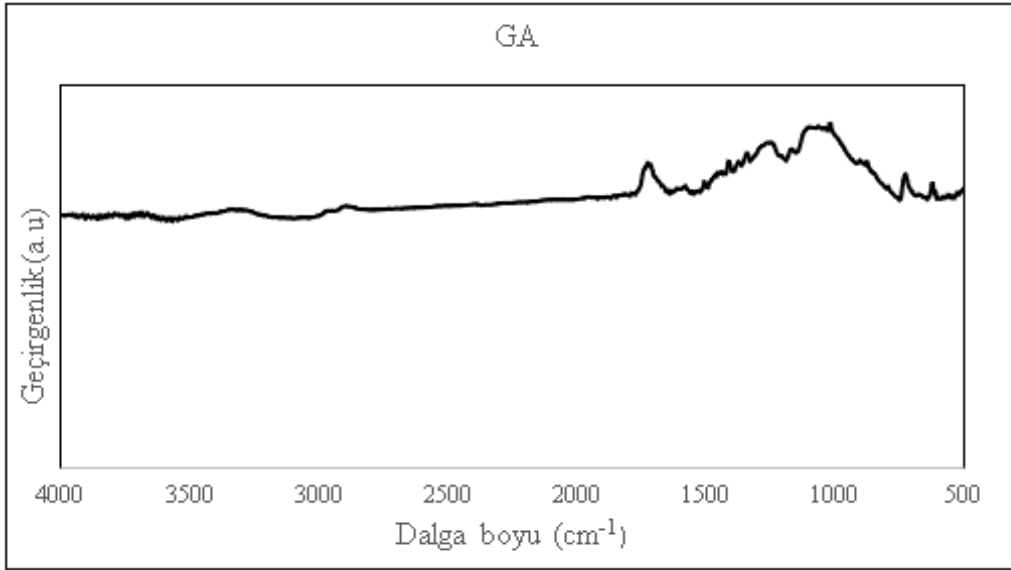


Şekil 25. GA Fotokatalizörünün XRD grafiği

Şekil 25'de görülen geniş XRD zirvesi grafen tabakalarının istiflenme yönünü göstermektedir. Şekil 25'de birkaç kat istiflenmiş olan grafen nanotüpler, belirli noktalarda

kırınımlar gösteren pikler meydana getirmiştir. Şekilde tüm karakteristik kırınım tepe noktalarının bağıl yoğunlukları ve konumları da gösterilmektedir (Wang 2013).

GA fotokatalizörünün FTIR analizi



Şekil 26. GA fotokatalizörünün FTIR spektrumu

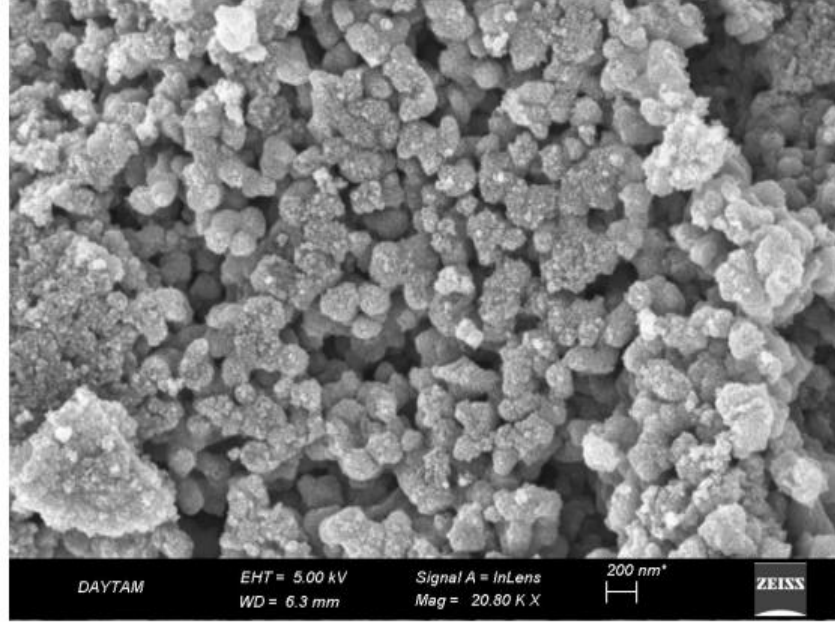
Şekil 26’de GA nanokompozitinin FTIR spektrumu yukarıda görülmektedir. GA için 1100,1575 ve 3420 cm^{-1} ’de belirgin pikler görülmektedir. Bu O-H germe titreşimi ve C-O-C arasındaki germe titreşimini ifade etmektedir. C-N pikini ise aminofonksiyonel grubun grafen tabakasını ifade etmektedir (Khalid *et al.* 2012).

TiO₂ Nanopartiküllerinin Karakterizasyonu

TiO₂ fotokatalizörü hazırlandıktan sonra elementel analizi için EDS, kristal yapısı için XRD, yüzey morfoloji yapısını belirlemek için de gerekli olan SEM, kimyasal bağ yapılarını incelemek için FTIR analizi yapılmıştır.

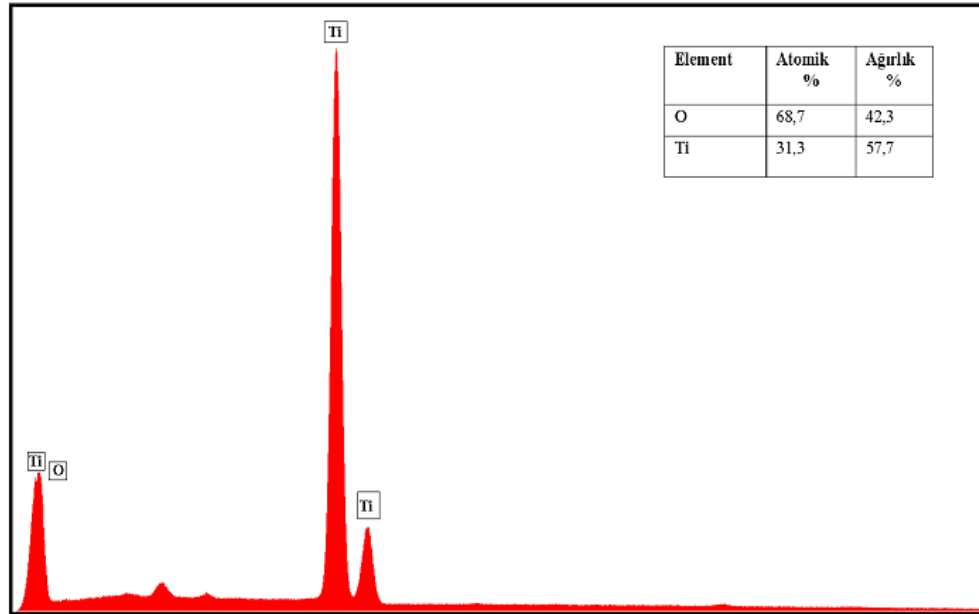
TiO₂ nanopartiküllerini SEM analizi

Sentezlenmiş olan TiO₂ fotokatalizörünün EDS ve SEM görüntüleri Şekil 27’de gösterilmektedir.



Şekil 27. TiO₂ nanopartüküllerinin SEM görüntüsü

Şekil 27’de sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş olan TiO₂ nanopartüküllerinin 200 nm’deki SEM görüntüleri verilmiştir. Buradaki TiO₂ yapısının gözenekli ve küresel olduğu görülmektedir. Ayrıca TiO₂ parçacıklarının aglomera olduğu da gözlemlenmiştir (Zarrin and Heshmatpour 2018).

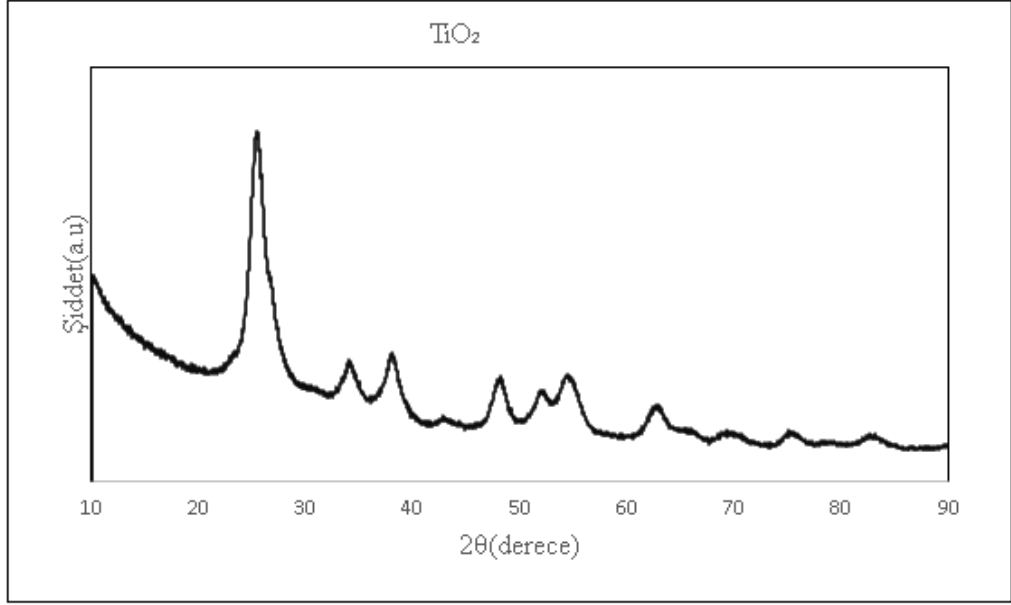


Şekil 28. TiO₂ nanopartüküllerinin EDS analizi

Şekil 28’de verilen EDS analizine göre titanyum (Ti) ve oksijen (O) atomlarının bulunduğu görülmektedir.

TiO₂ fotokatalizörünün XRD analizi

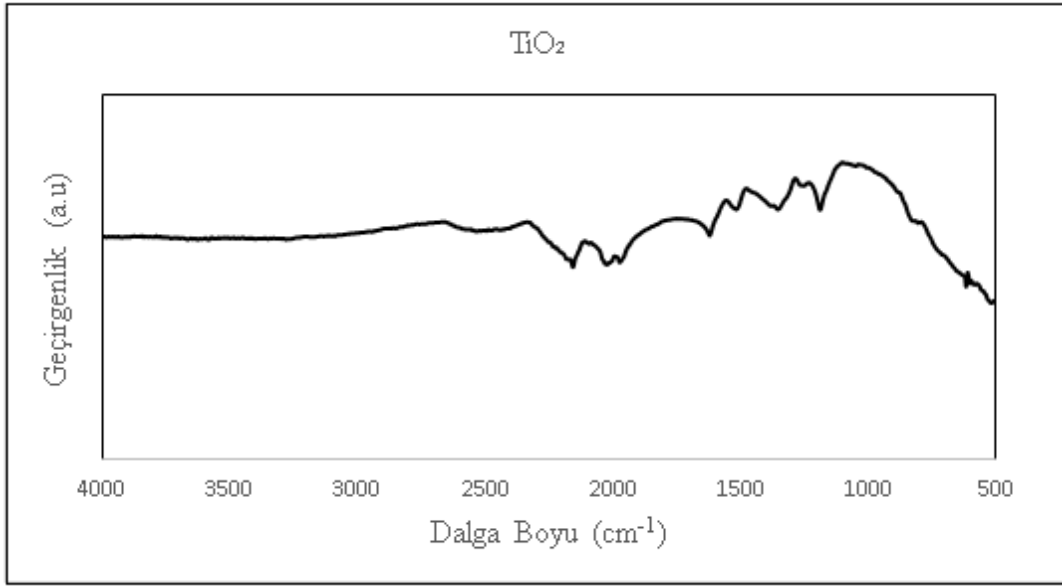
Sentezlenmiş olan TiO₂ fotokatalizörünün XRD analizi aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 29. TiO₂ nanopartikülüne ait XRD grafiği

Şekil 29'da görüldüğü gibi sentezlenmiş olan saf TiO₂ nanopartiküllerinin XRD sonuçlarında TiO₂ nanopartikülünün anataz formu için yoğun kırınım pikleri göstermektedir. Saf TiO₂ sırasıyla 15,37° ve 13,93°'de kırınım piki oluşturmaktadır. TiO₂ nanopartikülleri, 3 saat boyunca 500°C'de tavlama yapıldıktan sonra polikristalin anataz fazına dönüşmektedir.

TiO₂ fotokatalizörünün FTIR analizi



Şekil 30. TiO₂ nanopartikülüne ait FTIR spektrumu

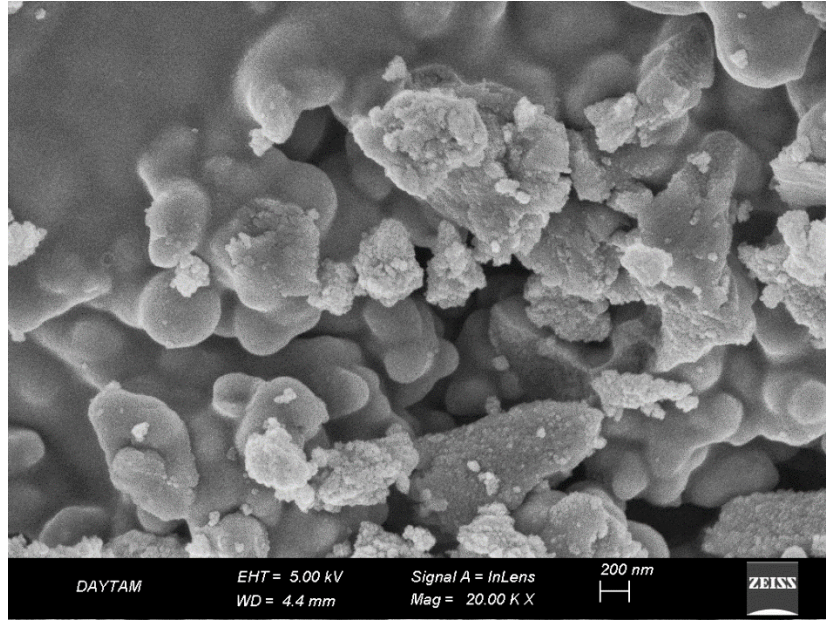
Şekil 30'de TiO₂ nanopartikülüne ait FTIR grafiğinde anataz yapıdaki TiO₂'nin FTIR spektrumları gösterilmektedir. Anataz yapıdaki TiO₂ için, Ti–O–Ti bağ germe titreşimlerine karşılık gelen tepe noktaları belirlemiştir. Bu, anataz TiO₂ nanoparçacıklarının grafen levha yüzeyine iyi bir şekilde tutunduğunu göstermektedir.

TiO₂-Ag Fotokatalizörünün Karakterizasyonu

TiO₂ -Ag fotokatalizörü hazırlandıktan sonra elementel analiz için EDS, kristal yapısı için XRD, yüzey morfoloji yapısını belirlemek için gerekli olan SEM, kimyasal bağ yapılarını incelemek için FTIR analizi yapılmıştır.

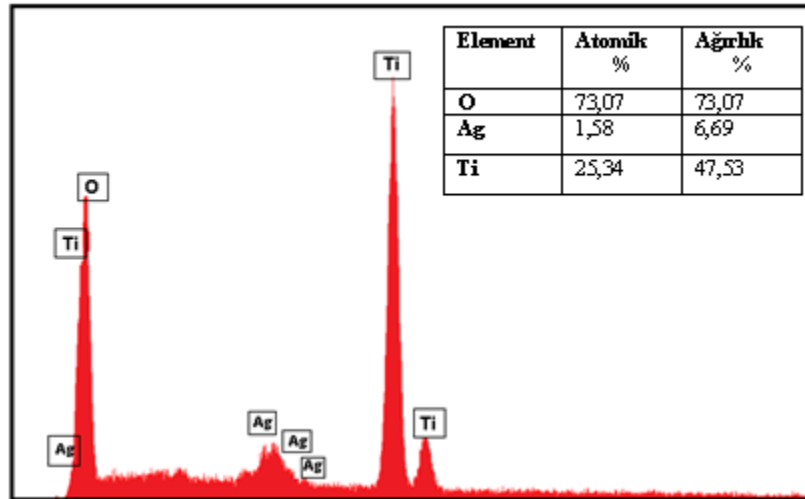
TiO₂-Ag fotokatalizörünün SEM analizi

Sentezlenmiş olan TiO₂-Ag fotokatalizörünün EDS ve SEM görüntüleri Şekil 31'de gösterilmektedir.



Şekil 31. TiO₂-Ag kompozitlerinin SEM görüntüsü

Şekil 31’de Ag katkılı TiO₂ nanoparçacıklarının varlığını doğrulamak için, TiO₂ ile katkılanmış membranların yüzey morfolojisi SEM yardımıyla incelenmiştir. Yüzey yapısında meydana gelen değişikliği göstermek için 200 nm büyütme yapılmıştır. Burada sırt ve vadi yapısında gözenekli yapılar meydana geldiği görülmüştür. Ayrıca Ag katkılı TiO₂ yapısının daha yoğun bir yapıda olduğu da görülmektedir. Yukarıda görülen büyük yapı parçacıkların, biriken küçük yapıdaki Ag parçacıklarının aglomerasyonundan kaynaklı olabileceği düşünülmektedir (Habib *et al.* 2020).

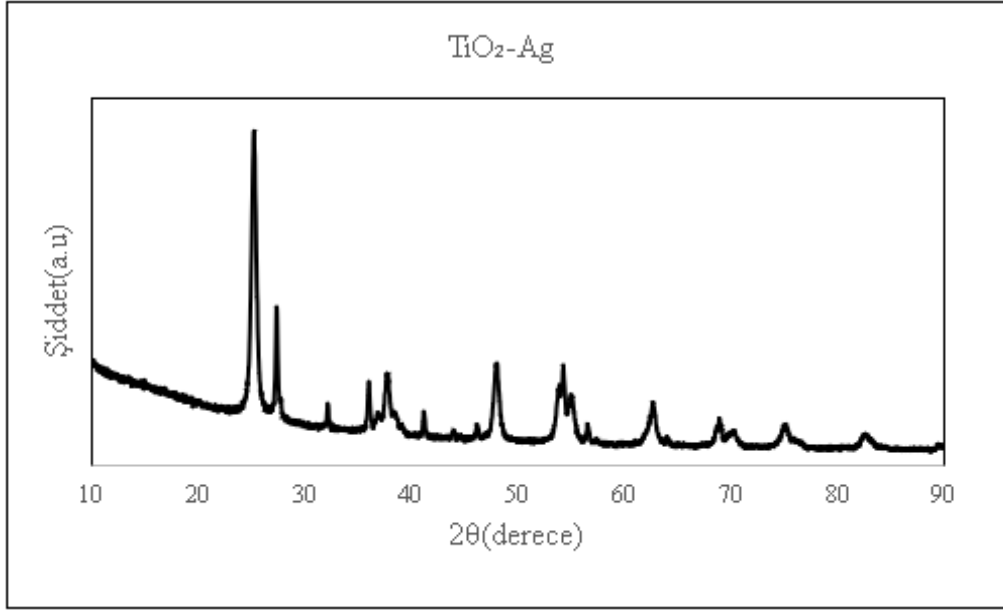


Şekil 32. TiO₂-Ag kompozitlerinin EDS görüntüsü

Şekil 32’ da verilen EDS analizine göre titanyum (Ti), gümüş (Ag), karbon (C) ve oksijen (O), atomlarının bulunduğu görülmektedir.

TiO₂-Ag fotokatalizörünün XRD analizi

Sentezlenmiş olan TiO₂-Ag fotokatalizörünün XRD görüntüleri Şekil 33'de gösterilmiştir.

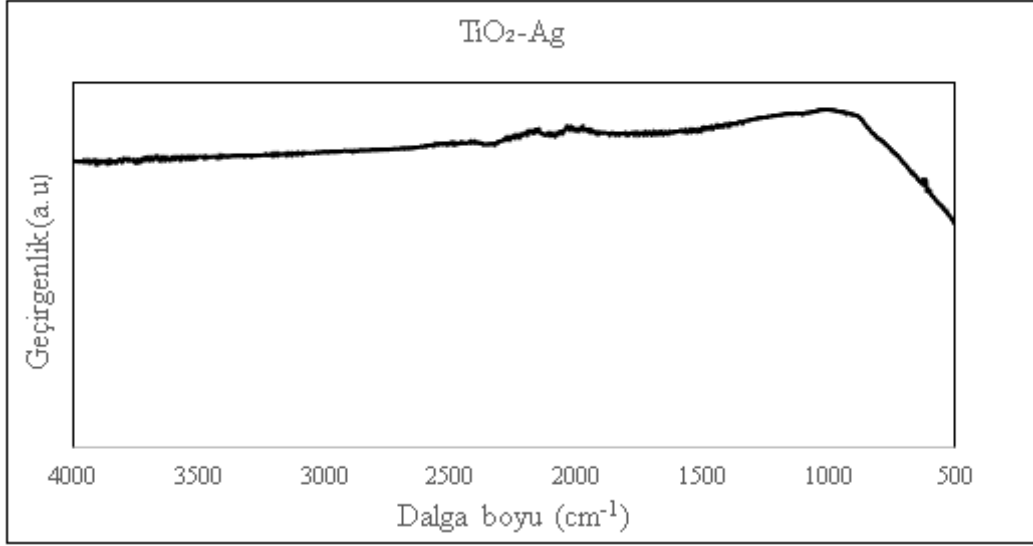


Şekil 33. TiO₂-Ag kompozitlerinin XRD grafiği

Şekil 33'de verilen TiO₂-Ag nanopartiküllerinin XRD görüntüsünde pik yapan noktalar TiO₂'nin kırınım tepeleridir. Katkılanmış TiO₂ yapısı rutil fazına göre çok daha iyi bir fotokatalitik etkiye sahiptir. Yukarıda verilen XRD görüntüsünde gümüşe bağlı kırınım tepeleride açıkça görülmektedir. Burada metalik gümüşün yüzey merkezli kübik yapısı nedeniyle TiO₂'yi ifade eden pikler daha baskın bir şekilde görülmüştür.

TiO₂-Ag fotokatalizörünün FTIR analizi

Sentezlenmiş olan TiO₂-Ag fotokatalizörünün FTIR görüntüleri aşağıdaki şekilde gösterilmektedir.



Şekil 34. TiO₂-Ag kompozitlerinin FTIR spektrumu

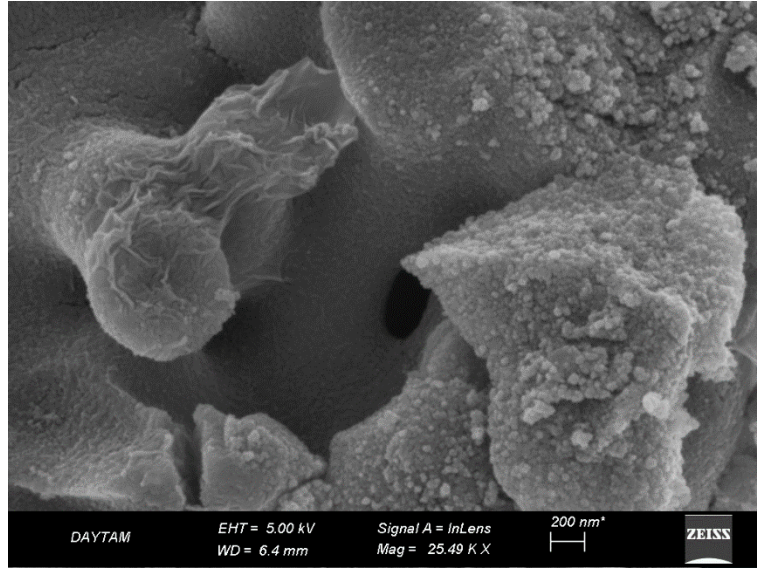
Şekil 34 'de Ag ile katkılanmış TiO₂ nanopartiküllerinin FTIR görüntüsü verilmektedir. Katkılanmış nanopartiküller ayrıca, karbon ile ilişkili olması nedeniyle bazı tepe noktaları oluşturmuştur. Katkılanmış partiküllerin hidrofilik özellikleri de diğerine nazaran önemli bir katkıda bulunmuştur. Buradaki artış temas açısı ölçüsüyle bağlantılı olduğu bilinmektedir (Habib *et al.* 2020)

GA-TiO₂-Ag Fotokatalizörünün Karakterizasyonu

GA-TiO₂-Ag fotokatalizörü hazırlandıktan sonra elementel analizi için EDS, kristal yapısı için XRD, yüzey morfoloji yapısını belirlemek için gerekli olan SEM analizi ve kimyasal bağ yapılarını incelemek için FTIR yapılmıştır.

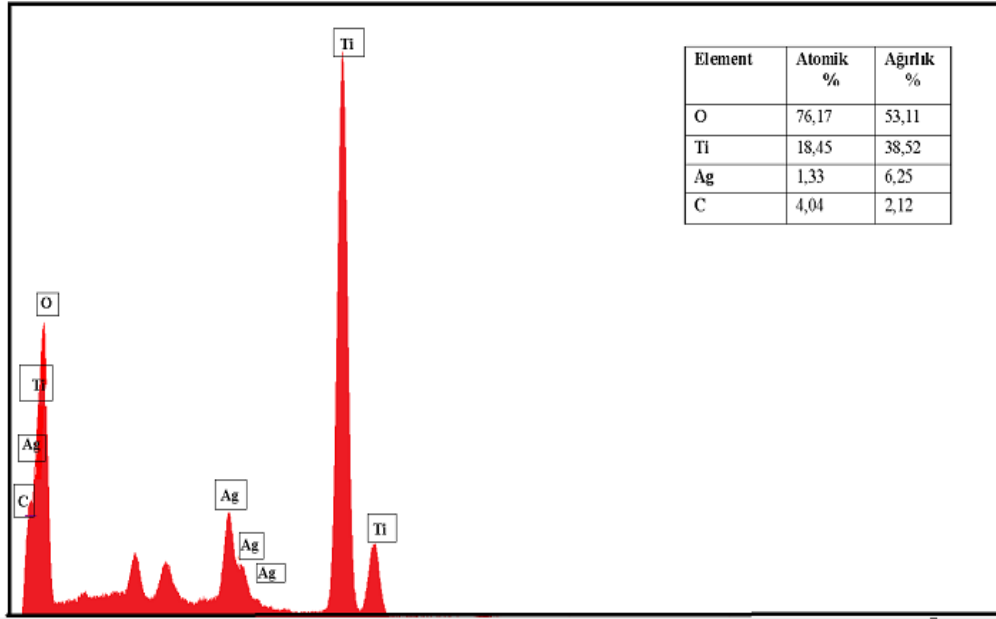
GA-TiO₂-Ag fotokatalizörünün SEM analizi

Sentezlenmiş olan GA-TiO₂-Ag fotokatalizörünün EDS ve SEM görüntüleri Şekil 35'de gösterilmektedir.



Şekil 35. GA-TiO₂-Ag kompozitlerinin SEM görüntüsü

Şekil 35 'de verilen Ag ve TiO₂ nanoparçacıklarının GA kompoziti yüzeyinde eşit bir şekilde dağılımı SEM analizinde görülmektedir. GA ilavesi yapıldığında ise Ag-TiO₂ nanokompozit yapısının iyi bir şekilde tutunup grafen tabakalarına düzgün bir biçimde dağıldığı gözlemlenmiştir (Deng and Huang 2020).

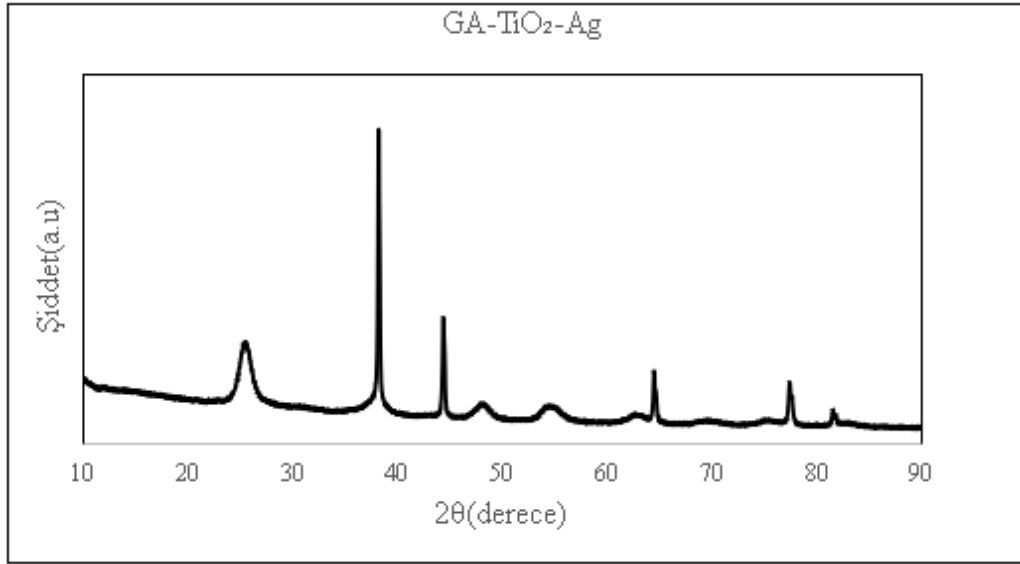


Şekil 36. GA-TiO₂-Ag kompozitlerinin EDS analizi

Şekil 36'de verilen EDS analizine göre titanyum (Ti), gümüş (Ag), oksijen (O) ve karbon (C) atomlarının bulunduğu görülmektedir.

GA-TiO₂-Ag fotokatalizörünün XRD analizi

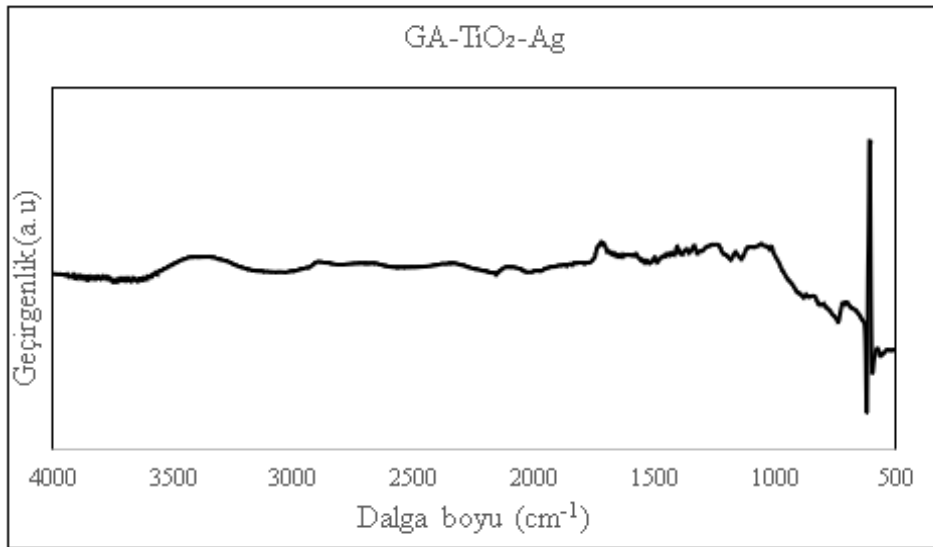
Sentezlenmiş olan GA-TiO₂-Ag fotokatalizörünün XRD analizi Şekil 37 'de gösterilmiştir.



Şekil 37. GA-TiO₂-Ag kompozitlerinin XRD grafiği

Şekil 37’de verilen GA-TiO₂-Ag’ye ait XRD grafiğinde belirli noktalarda yüzey merkezli kübik Ag nanopartiküllerinin kristalografik düzlemleri meydana gelmiştir. Ag-TiO₂ ve TiO₂ nanopartiküllerinin birikimi gözlenip, GA ilave edildiğinde Ag-TiO₂ nanokompozitlerine tutturulduğu ve grafen tabakalarına düzgün bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Ayrıca, TiO₂ ve Ag partikülleri oldukça iyi bir şekilde kristalleşmiştir. GA’daki TiO₂ ve oksijen içeren yapılar arasındaki etkileşim, sonrasında hidrotermal işlem esnasında bu yapıların uzaklaşması, metal/metal oksit ve GA kristalini meydana getirmektedir. Ag ilaveli numunelerde, karakteristik bir gümüş oksit tepe noktası belirlenmemiştir. Bu durumun az miktarda bulunan gümüş içeriğine bağlı olduğu bilinmektedir (Deng and Huang 2020).

GA-TiO₂-Ag fotokatalizörünün FTIR analizi



Şekil 38. GA-TiO₂-Ag kompozitlerinin FTIR spektrumu

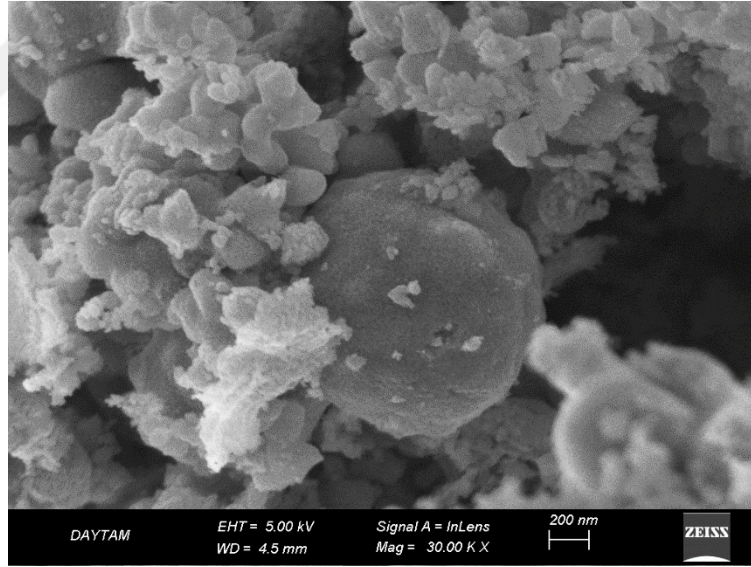
Şekil 38’da GA-TiO₂-Ag nanokompozitinin FT-IR spektrumu görülmektedir. Spektrumlar yaklaşık 3400 cm⁻¹’de belirgin bir pik göstermiştir. Bu pik emilen hidroksil ve su gruplarının OH germe titreşimini ifade etmektedir. Ayrıca GA-TiO₂-Ag nanokompozitinin spektrumu C=C germe titreşimi ve C=O germe modunu ifade eden pikler gösterilmektedir. 1633 cm⁻¹’de gözlemlenen pik ise C=C germe titreşim tepe noktası olan, grafen yaprağın yapısına karşılık gelmektedir. Ti-O bandı ise 672 cm⁻¹’deki gerilme modunu ifade etmektedir (Deng and Huang 2020).

TiO₂-Ni Fotokatalizörünün Karakterizasyonu

TiO₂-Ni fotokatalizörü hazırlandıktan sonra elementel analiz için EDS, kristal yapısı için XRD, yüzey morfoloji yapısını belirlemek için gerekli olan SEM, kimyasal bağ yapılarını incelemek için FTIR analizi yapılmıştır.

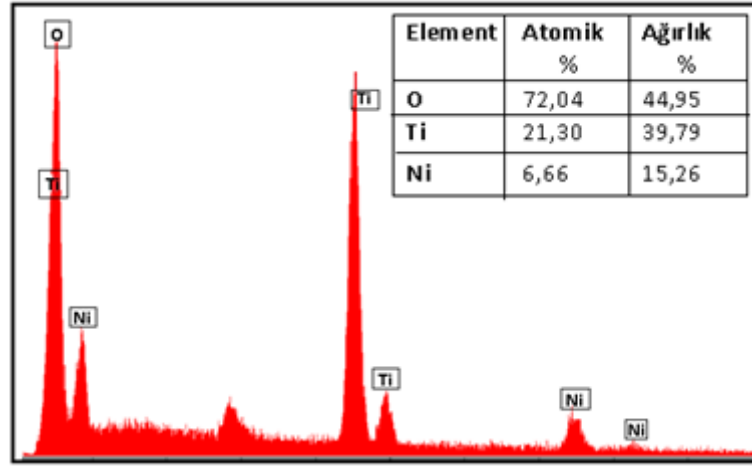
TiO₂-Ni fotokatalizörünün SEM analizi

Sentezlenmiş olan TiO₂-Ni fotokatalizörünün EDS ve SEM görüntüleri Şekil 40’de gösterilmektedir.



Şekil 39. TiO₂-Ni kompozitlerinin SEM görüntüsü

Şekil 39’ de Ni ile katkılanmış TiO₂ yapısının 200 nm büyütmedeki görüntüsü SEM de analiz edilmiştir. Katkılamadan sonra Ni yapılarının hala tek boyutlu olduğu görülmektedir. TiO₂ yapısında da bazı boşluklar gözlemlenmiştir. TiO₂ yapısı değişmeye başladığında ise Ni’in manyetik özelliğinin azalmış bu aynı zamanda birbirleri arasındaki etkileşimi de azaltarak tam anlamıyla bir TiO₂-Ni yapısı meydana getirmiştir (El-Sayed *et al.* 2019).

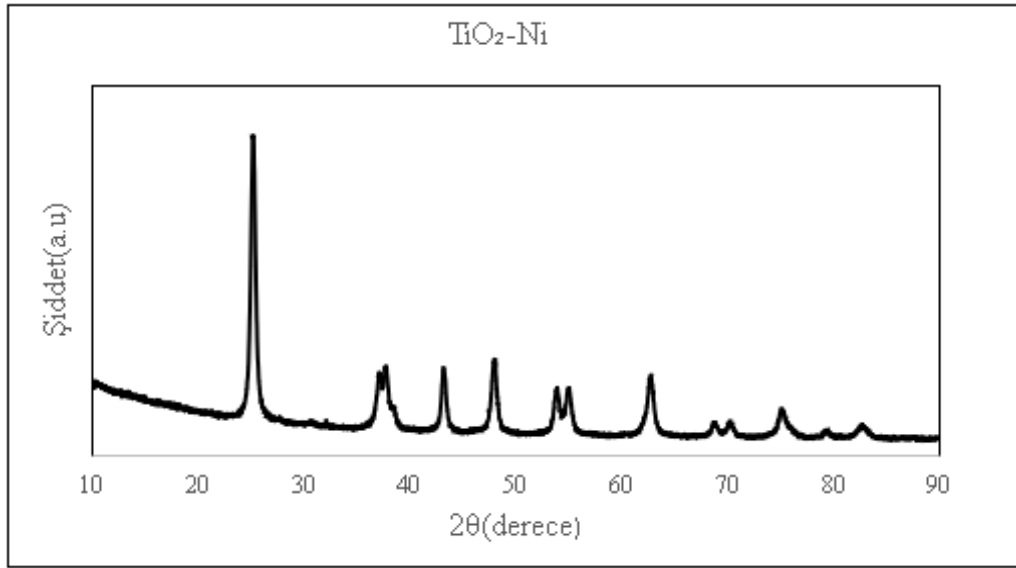


Şekil 40. TiO₂-Ni kompozitlerinin EDS görüntüsü

Şekil 40'de verilen EDS analizine göre titanyum (Ti), nikel (Ni) ve oksijen (O), atomlarının bulunduğu görülmektedir.

TiO₂-Ni fotokatalizörünün XRD analizi

Sentezlenmiş olan TiO₂-Ni fotokatalizörünün XRD görüntüleri Şekil 41'de gösterilmektedir.

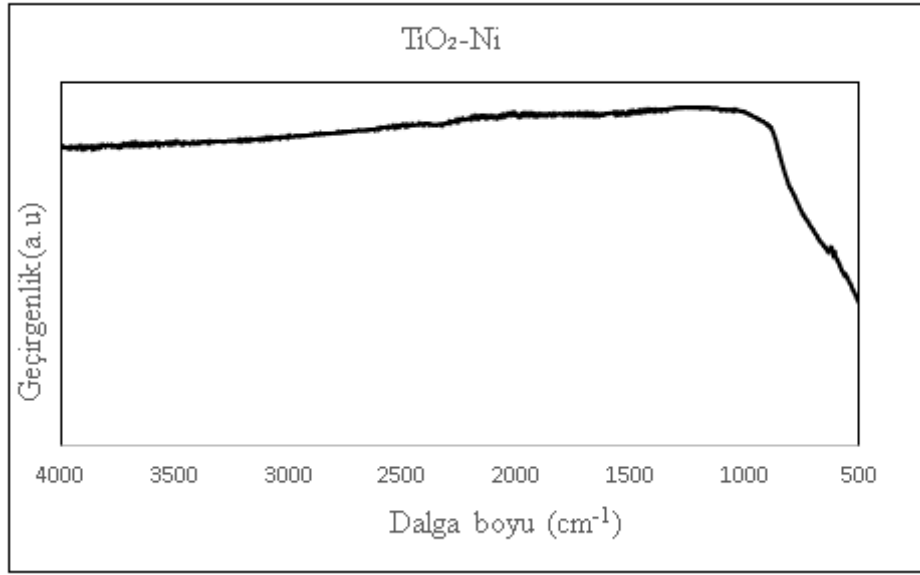


Şekil 41. TiO₂-Ni kompozitlerinin XRD grafiği

Şekil 41'de TiO₂ ve TiO₂-Ni filmlerinin XRD modeli yukarıda gösterilmektedir. Şekil 41 'de gösterildiği gibi 500°C'de kalsine edilir. Burada Saf TiO₂, iyi bir kristalize anataz fazı sergilemektedir. Yukarıdaki şekilde gösterilen XRD zirvesi, saf TiO₂'nin anataz ana zirvesini göstermektedir. TiO₂ katkılı Ni ise daha düşük kristalize anataz fazı sergilediği görülmektedir. Buradaki, anataz fazının kristalleşmesinin Ni katkısından dolayı olduğu bilinmektedir (Ubolchollakhat *et al.* 2015).

TiO₂-Ni fotokatalizörünün FTIR analizi

Sentezlenmiş olan TiO₂-Ni fotokatalizörünün FTIR görüntüleri Şekil 42’de gösterilmektedir.



Şekil 42. TiO₂-Ni kompozitlerinin FTIR spektrumu

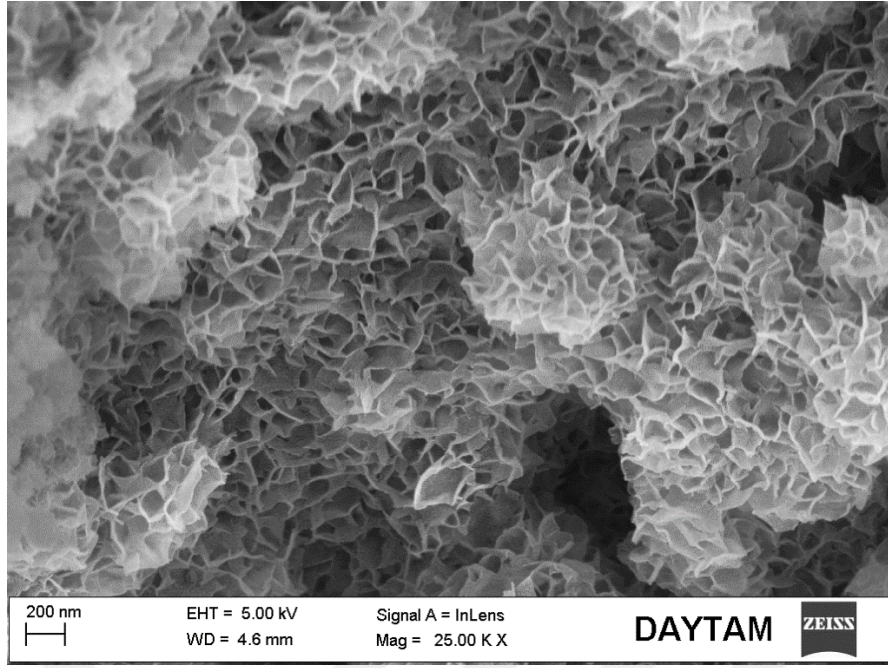
Şekil 42’de Ni katkılı TiO₂ nanopartiküllerinin FTIR görüntüsü verilmektedir. FTIR spektrumları kullanılarak büyütülen kristallerin kimyasal türleri belirlenmiştir. Belirli dalga boyu aralıklarındaki geniş tepe noktasının Ti-O bağının titreşiminin özelliği olduğu kanıtlanmıştır. Bu, Ti- O arasındaki tekli bağlarının oluşumunu doğrular. Ayrıca Ni katkılı TiO₂ için dalga sayılarında da yine Ti-O bağlarının germe titreşimi gözlenmektedir (Suwarnkar *et al.* 2014). 520 cm⁻¹ dalga boyuna karşılık gelen pik Ni-O titreşim bandına karşılık gelmektedir

GA-TiO₂-Ni Fotokatalizörünün Karakterizasyonu

GA-TiO₂-Ni fotokatalizörü hazırlandıktan sonra elementel analizi için EDS, kristal yapısı için XRD, yüzey morfoloji yapısını belirlemek için de gerekli olan SEM, kimyasal bağ yapılarını incelemek için FTIR analizi yapılmıştır.

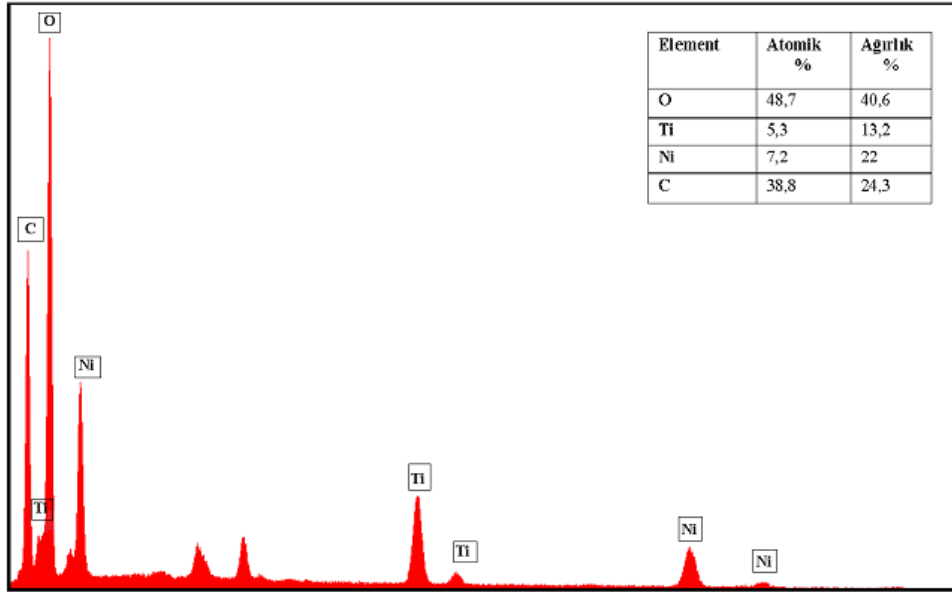
GA-TiO₂-Ni fotokatalizörünün SEM analizi

Sentezlenmiş olan GA-TiO₂-Ni fotokatalizörünün EDS ve SEM görüntüleri Şekil 43’de gösterilmektedir.



Şekil 43. GA-TiO₂-Ni kompozitlerinin SEM görüntüsü

Şekil 43’de GA-TiO₂-Ni kompozitlerinin 200 nm boyutunda SEM görüntüsü verilmektedir. 200 nanometre büyütmede ağimsı bir yapı olduğu gözlenmiştir. Ayrıca yapıdaki GA’nın tahrip olduğu görülmüştür bunun da fotokatalitik aktiviteye etki ettiği görülmüştür (Zhang *et al.* 2017).

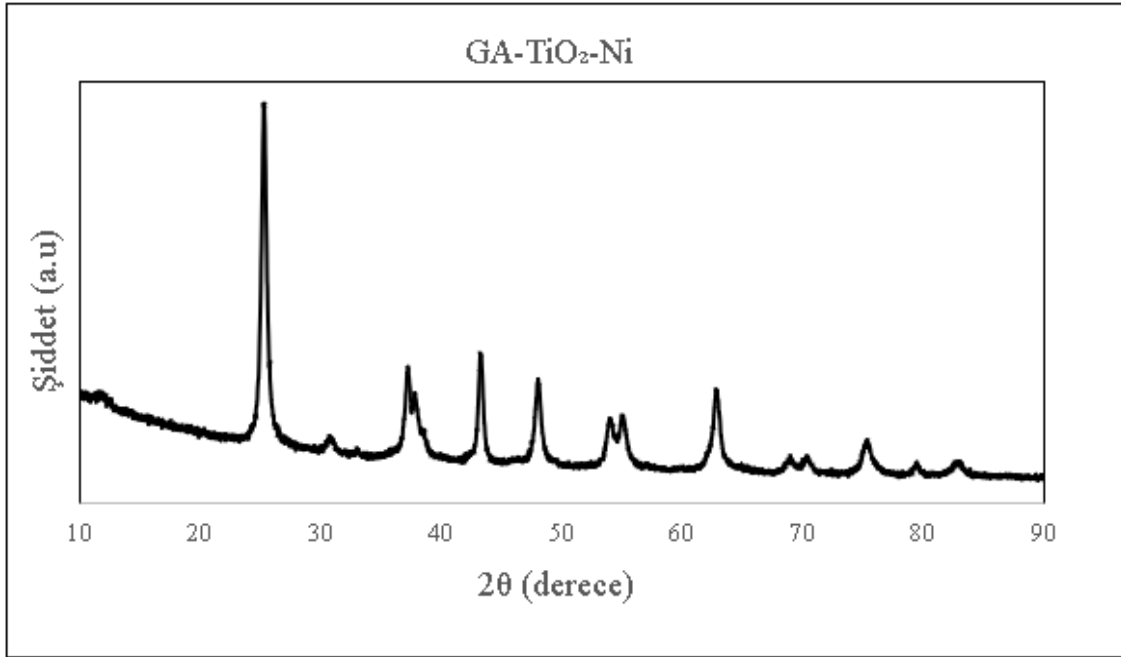


Şekil 44. GA-TiO₂-Ni kompozitlerinin EDS görüntüsü

Şekil 44’de verilen EDS analizine göre titanyum (Ti), nikel (Ni), karbon (C) ve oksijen (O), atomlarının bulunduğu görülmektedir.

GA-TiO₂-Ni fotokatalizörünün XRD analizi

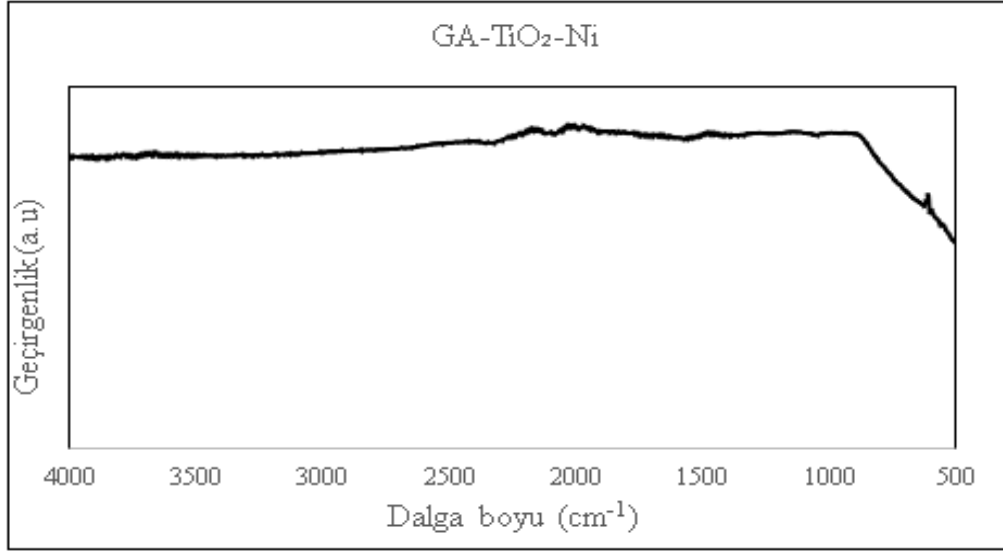
Sentezlenmiş olan GA-TiO₂-Ni fotokatalizörünün XRD analizi Şekil 45’de gösterilmiştir.



Şekil 45. GA-TiO₂-Ni kompozitlerinin XRD grafiği

Şekil 45’de gösterilen TiO₂ ve TiO₂- Ni kompozitlerinin XRD modeli gösterilmektedir ve 500°C’de kalsine edilmektedir. TiO₂, iyi bir kristalize anataz fazı sergilemektedir. 22,5°’deki XRD zirvesi, saf TiO₂’nin anataz ana zirvesine karşılık gelmektedir. TiO₂ katkılı Ni ise daha düşük kristalize anataz fazı sergilemiştir. Bu, anataz fazının kristalleşmesinde Ni katkısının etkili olduğu bilinmektedir. Ni katkılı TiO₂ fotokatalizörünün XRD deseni, Ni birlikte katkılananın anataz kristal büyümesinin engellenmesine neden olması nedeniyle amorf ve anataz karışık fazlar gösterir.

GA-TiO₂-Ni fotokatalizörünün FTIR analizi



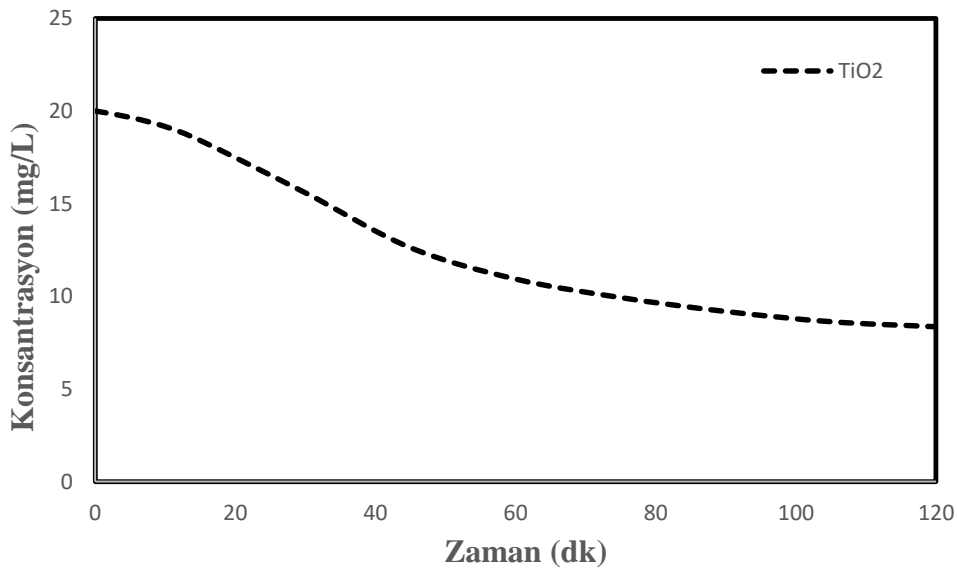
Şekil 46. GA-TiO₂-Ni kompozitlerinin FTIR spektrumu

Şekil 46’de GA-TiO₂-Ni kompozitlerinin FTIR spektrumları verilmiş olup GA da bir azalma meydana gelmiştir. 3500 cm⁻¹ civarındaki tepe noktaları, tekli bağ OH’nin esneyen bağlarına karşılık gelmektedir. C=O ve C-O bağları 1731 cm⁻¹ ve 1621 cm⁻¹ ‘de görülmüştür (Gong *et al.* 2016).

Kompozitlerin Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi

TiO₂ nanopartiküllerinin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi

Sol-jel metoduyla hazırlanmış olan TiO₂ nanopartiküllerinin fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Bunun için Brilliant Green boyasıyla UV ışınması altında çalışma yapılmıştır.

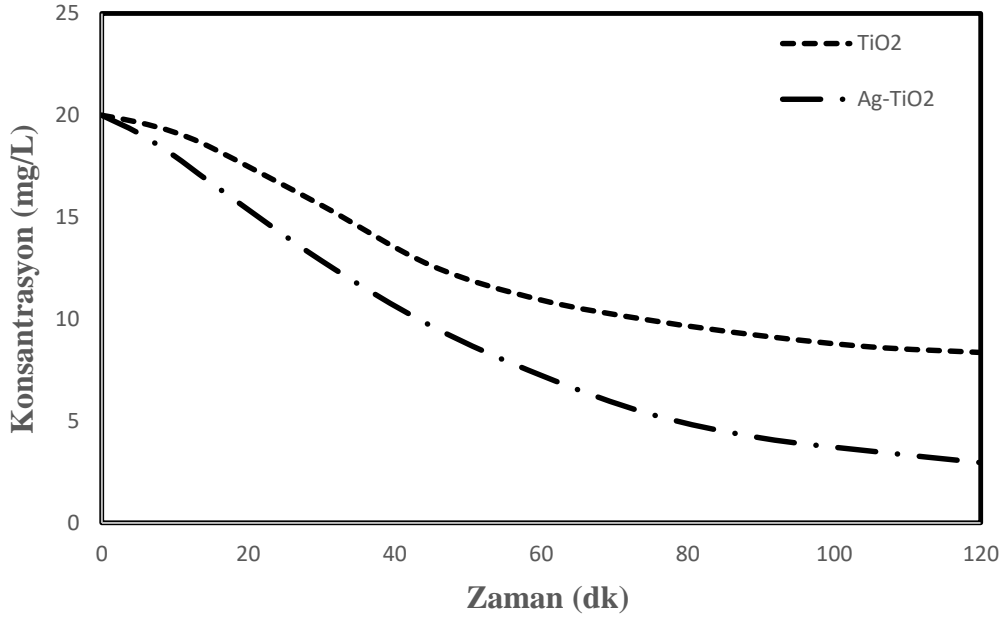


Şekil 47. TiO₂ nanopartikülüne ait fotokatalitik Brilliant Green çözeltisinin konsantrasyona karşılık zaman grafiği

Şekil 47’de sentezlenmiş olan TiO₂ nanopartiküllerinin boya giderimi gösterilmiştir. 120 dakikalık bir zaman içerisinde %58,185’lik bir boya giderimi gerçekleşmiştir. Burada TiO₂ fotokatalitik aktiviteyi artırıp giderimi hızlandırmıştır.

Ag-TiO₂ nanokompozitlerin fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesi

Sol-jel metoduyla hazırlanmış olan TiO₂ nanopartiküllerinin fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Bunun için Brilliant Green boyasıyla UV ışınması altında çalışma yapılmıştır.

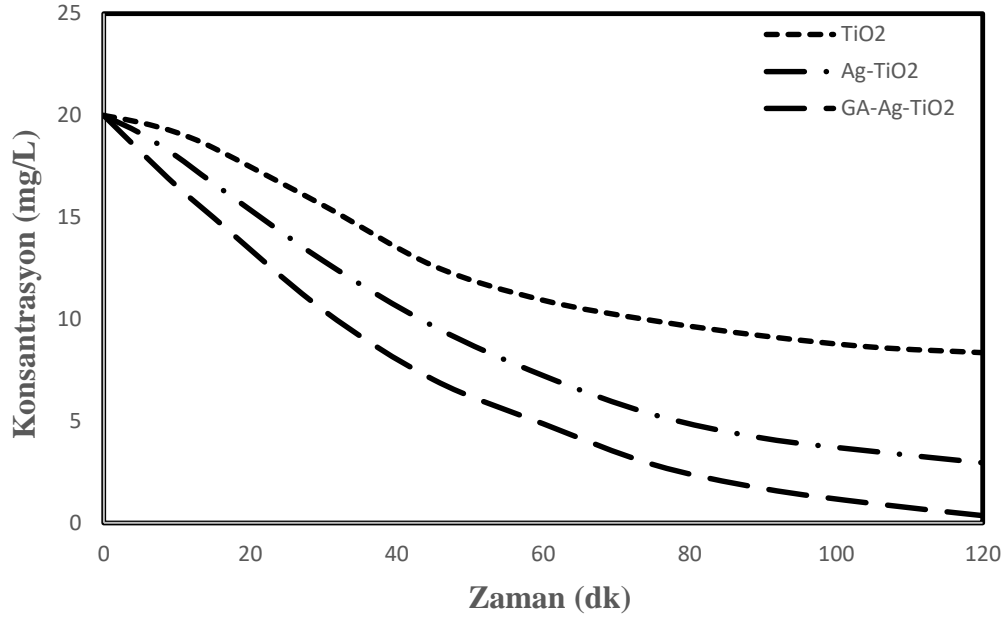


Şekil 48. Ag-TiO₂ nanokompozitine ait fotokatalitik Brilliant Green çözeltisinin konsantrasyona karşılık zaman grafiği

Şekil 48’da sentezlenmiş olan Ag-TiO₂, nanokompozitinin boya giderimi gösterilmiştir. 120 dakikalık bir zaman dilimi içerisinde %85,22 boya giderimi gerçekleşmiştir. Yapılan Ag katkılmasının beklenildiği gibi fotokatalitik aktiviteyi artırdığı gözlemlenmiştir.

GA-Ag-TiO₂ nanokompozitinin fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesi

Sol-jel metoduyla hazırlanmış olan TiO₂ nanopartiküllerinin fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Bunun için Brilliant Green boyasıyla UV ışınması altında çalışma yapılmıştır.

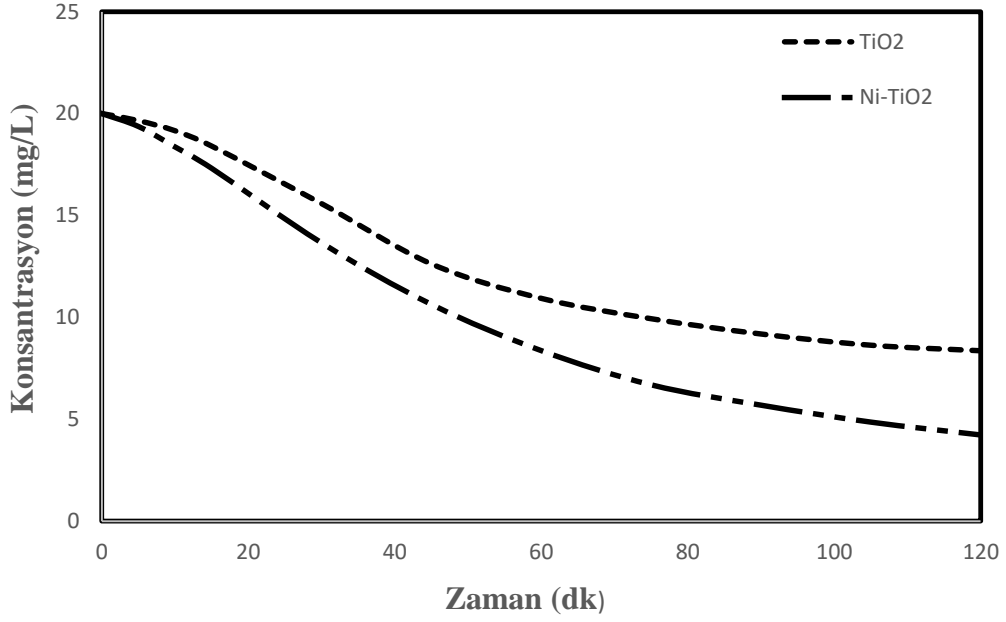


Şekil 49. GA-Ag-TiO₂ nanokompozitine ait fotokatalitik Brilliant Green çözeltisinin konsantrasyona karşılık zaman grafiği

Şekil 49’de sentezlenmiş olan GA-Ag-TiO₂ nanopartiküllerinin boya giderimi gösterilmiştir. Yapılan Ag katkılması, GA-TiO₂ katalizörünün fotokatalitik verimini artırmıştır. Ag katkılması bant enerji seviyesinin farklı olması nedeniyle yük taşıyıcılarının kararlı bir şekilde kalmasını sağlayarak olumlu etki ettiği gözlemlenmiştir.

Ni-TiO₂ nanokompozitinin fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesi

Sol-jel metoduyla hazırlanmış olan TiO₂ nanopartiküllerinin fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Bunun için Brilliant Green boyasıyla UV ışınması altında çalışma yapılmıştır.

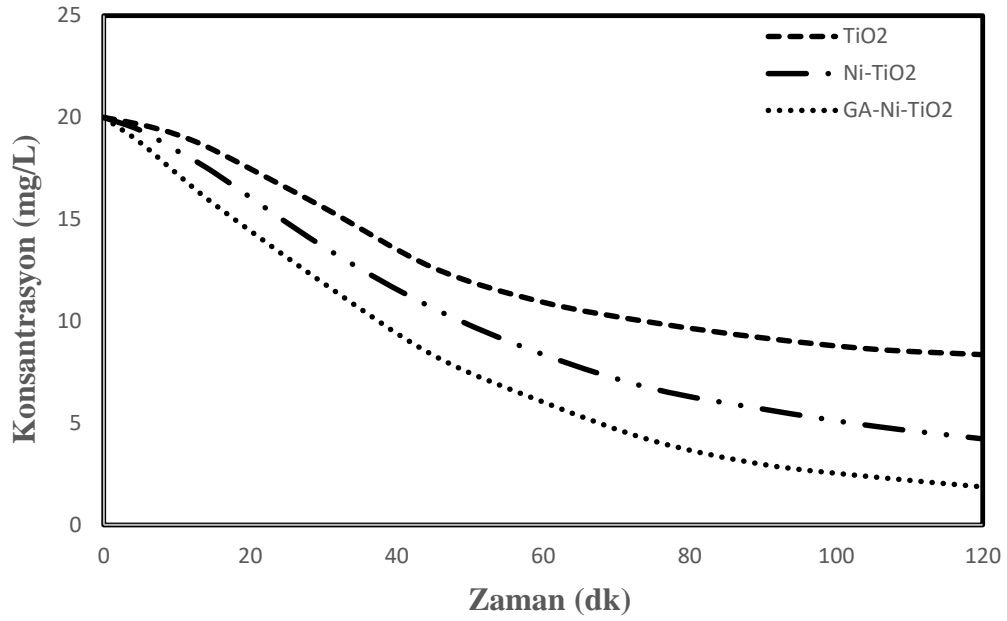


Şekil 50. Ni-TiO₂ nanokompozitine ait fotokatalitik Brilliant Green çözeltisinin konsantrasyona karşılık zaman grafiği

Şekil 50’de sentezlenmiş olan Ni-TiO₂ nanokompozitinin boya giderimi gösterilmiştir. 120 dakikalık bir zaman dilimi içerisinde %78,875 boya giderimi gerçekleşmiştir. Yapılan Ni katkılmasının anataz faz dönüşümünü engellediği bilinmektedir. TiO₂’nin optik davranışı ve nanofaz yapısı üzerindeki kompozit etkisinin aktivite artışıdaki en önemli etkenler olduğu ve katkı ile TiO₂ nanoyapısında elektron-boşluk çifti birleşmesini engelleyen uygun noktaların oluşmasının da aktivite artışına katkı sağladığı düşünülmektedir.

GA-Ni-TiO₂ nanokompozitinin fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesi

Sol-jel metoduyla hazırlanmış olan TiO₂ nanopartiküllerinin fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Bunun için Brilliant Green boyasıyla UV ışınması altında çalışma yapılmıştır.



Şekil 51. GA-Ni-TiO₂ nanokompozitine ait fotokatalitik Brilliant Green çözeltisinin konsantrasyona karşılık zaman grafiği

Şekil 51’da sentezlenmiş olan GA-Ni-TiO₂ nanopartiküllerinin boya giderimi gösterilmiştir. 120 dakikalık bir zaman dilimi içerisinde %90,675 lik bir boya giderimi gerçekleşmiştir. Ni’nin GA-TiO₂ ile birlikte katkısının TiO₂’in optik özellikleri ve faz yapısı üzerinde kompozit bir etki oluşturarak fotokatalitik aktiviteyi tekil katkıya nazaran daha fazla artırdığı tespit edilmiş olup, fotokatalitik aktivitenin filmlerin faz yapısı/optik özellikleri ile ilişkilendirilmesi gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca üretilmiş olan fotokatalizörlerin bozunma yüzdeleri (%D) kıyaslanması Çizelge 4.2’de verilmiştir. Bozunma yüzdesi (%D), aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir;

$$\%D = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100$$

Burada C_T ve C₀, sırası ile, belirli bir süre sonra ve hafif ışınlamadan önce, Brilliant Green sulu çözeltisinin başlangıç konsantrasyonunu ve nihai konsantrasyonunu ifade etmektedir. Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi hazırlanan tüm fotokatalizörler için ultrases enerjisi verimi önemli ölçüde arttıran bir etki olmuştur.

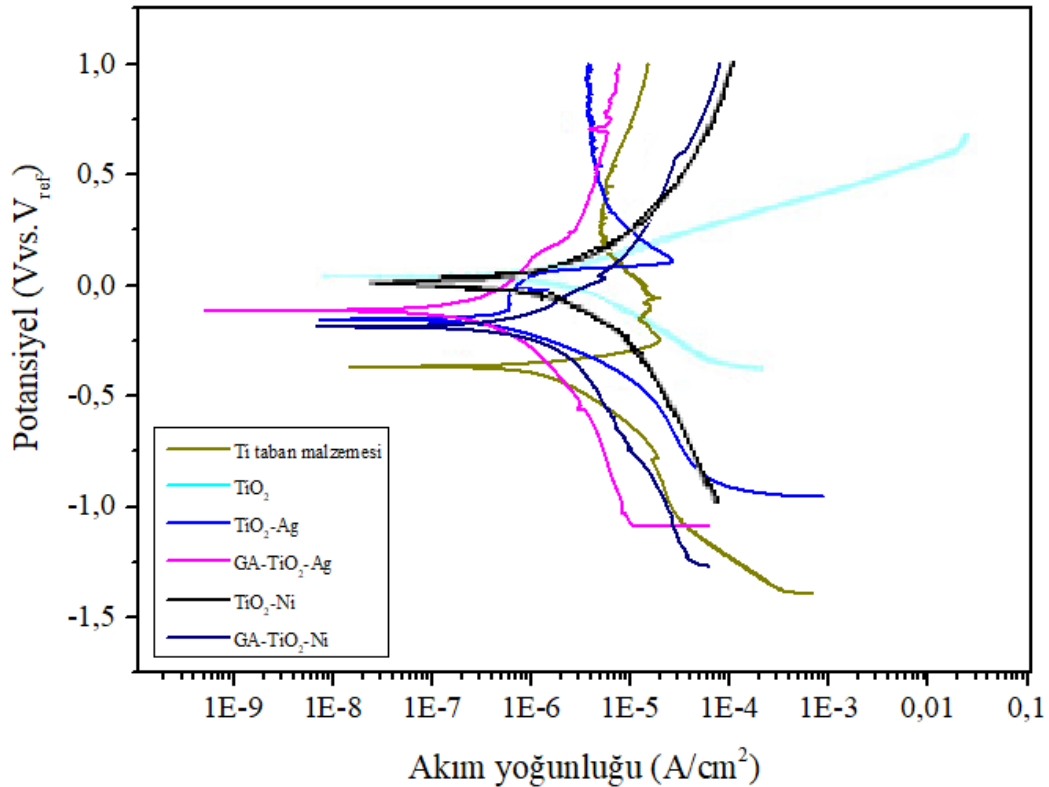
TiO₂ nanopartiküllerine ait 120 dakikalık giderim %58,185 iken GA-TiO₂-Ag nanokompoziti aynı zaman aralığı içerisinde %98,22 ’lik giderim göstermiştir. GA-TiO₂-Ag nanokompozitinin TiO₂’ye göre daha yüksek giderim göstermesinin temel nedeni Ag-TiO₂ etkileşiminden kaynaklandığı literatür çalışmalarında belirlenmiştir. Nanokompozit içindeki Ag’nin varlığı sadece foto-çözünme etkisini engellemek amacıyla değil, aynı zamanda suda bulunan Brilliant Green boyarmaddesini parçalama etkisinin bulunmasıdır.

Tablo 2. Sentezlenen Nanokompozitlerin Brilliant Green Boyarmaddesi Üzerindeki Bozunma Yüzdeleri

Katalizör	Bozunma Yüzdesi (%D)
Ticari TiO ₂	%61,875
Sentez TiO ₂	%58,185
Ag-TiO ₂	%85,22
GA-Ag-TiO ₂	%98,22
Ni-TiO ₂	%78,875
GA-Ni-TiO ₂	%90,675

Nanokompozitlerin Fotokorozyon Özelliklerinin İncelenmesi

Korozyon hızını belirlemenin en yaygın yöntemlerinden biri polarizasyon gibi elektrokimyasal yöntemleri kullanmaktır. Şekil 52’da, %3,5’lik NaCl çözelti içerisinde yapılan nanokompozitlerin potansiyodinamik polarizasyon eğrilerini görülmektedir.



Şekil 52. Korozyon akım yoğunluğu grafiği

Tablo 3’de ise I_{korr} , I_{pit} ve E_{kor} ’nin korozyon, pasifleşme ve pasivasyon potansiyellerine karşılık gelen parametrelerinden elde edilen değerler ifade edilmektedir.

Tablo 3. I_{kor} , I_{pit} ve E_{kor} 'nin Korozyon, Pasifleşme Ve Pasivasyon Potansiyellerine Karşılık Gelen Parametreler

Numuneler	E_{kor} (mV)	I_{kor} ($\times 10^{-9}$ A, cm^{-2})	Korozyon hızı
Taban TiO_2	-386,576	1638	28,448
TiO_2	-431,576	1538	19,2
TiO_2 -Ag	-151,37	462,4	12,811
GA- TiO_2 -Ag	-107,382	212,914	5,428
TiO_2 -Ni	-101,456	1320	17,3
GA- TiO_2 -Ni	-192,121	1032	13,281

Bütün nanokompozitlerin NaCl sulu çözeltisinde belirli karakteristik özellikler sergilediği görülmüş olup pasifleşme davranışları göstermiştir. Nanokompozitler pasiflik bölgelerinde bazı dalgalanmalar sergilemektedir. Bu dalgalanmaların nedeninin ise muhtemel olarak nanokompozitler üzerinde oluşan pasif tabakanın belirli bir süre sonunda tahrip olmasından dolayı olduğu bilinmektedir (Esen *et al.* 2013).

%3,5'lik NaCl çözeltisinde Ni-TiO₂ nanokompozit kaplamalarının potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 52'da verilmektedir. Korozyon potansiyeli (E_{kor}), korozyon özellikleri, korozyon akımı (I_{kor}) Tafel ekstrapolasyon yöntemi kullanılarak katodik ve anodik Tafel eğri tanjantlarının kesişimiyle elde edilmiştir. Ayrıca bu verilerden korozyon hızı hesaplanmıştır. Yapılan kaplamada TiO₂ içeriğinin artmasıyla korozyon potansiyelinin daha pozitif bir potansiyele kaydığı ve korozyon akımının azaldığı görülmüştür. Çalışmada, yalnızca TiO₂ kaplamasının korozyon direncini düşürdüğü görülmektedir. Bu durumun TiO₂ kaplaması ve taban malzeme arasındaki yapışmama (adezyon) veya kalsine işleminin yetersiz kalması durumundan kaynaklı olabilirceği düşünülmüştür. Ancak TiO₂ ile katkılanan diğer yapılarla birlikte polarizasyon direncinin arttığı görülmüştür.

Ni katkısı TiO₂ nanokompozitlerde taban malzemeye göre korozyon direncine olumlu etki sağlamıştır. Bu durum, katkılanmış TiO₂'nin aşırı bir korozyon oluşumuna engel olup Ni tabakasının mikro yapısını da değiştirerek kaplamanın korozyon direncini geliştirmesinden kaynaklanmaktadır (Baghery *et al.* 2010).

Grafen ilavesi ise, polarizasyon direncine olumlu katkıda bulunmuştur. Ayrıca, çok katmanlı grafen, taban malzemeyi fiziksel olarak etkili bir şekilde koruyabilmektedir, ancak grafenin tek başına yapıya ilave edilmesi potansiyelin negatif yönde kaymasına sebep olmaktadır (Ding *et al.* 2017). Ag'nin galvanik seri içerisinde daha soy bir metal oluşu

nedeniyle, korozyon direncine olumlu bir etki sağlamaktadır. Bu nedenle yapı içerisine Ag ilavesi nanokompozit yapıların polarizasyon dirençlerini artırmıştır. Grafenin yüksek elektrik iletkenliği ve sıkı arayüz temasına sahip olması nedeniyle fotojenere olmuş elektronlar Ag yüzeyi yardımıyla grafene hızlı bir şekilde iletilir. Bu elektron iletimi metalik Ag'ye ayrışma hızını azaltarak geri dönüştürülebilir Ag/grafen kompozitinin stabilitesinin artmasına neden olacaktır. Ayrıca grafen bu kompozitin partikül morfolojisini ve boyutunu elektrostatik olarak da değiştirebilir. Bu açıdan fotokorozyon için Ag/grafen aerojel kompoziti sentezlenmesi ideal bir yöntem olmuştur (Huang *et al.* 2021).



SONUÇLAR

Metal katkılı üç boyutlu olan (3D) TiO₂-Grafen Aerojel nanokompozitlerinin karakterizasyonu, sentezlenmesi ve fotokorozyonunun incelenmesi için, saf titanyum nanopartikülleri, grafen aerojel, GA-TiO₂-Ag, GA-TiO₂-Ni, TiO₂-Ni, TiO₂-Ag fotokatalizörleri sentezlenmiş olup, her bir katalizör için de fotokatalitik aktivite denemeleri Brilliant Green boyar maddesi kullanılarak belirlenmiştir. Fotokorozyon denemeleri %3,5'lik NaCl çözeltisi içerisinde potansiyostat/galvanostat cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen nanokompozitlerin morfoloji ve elementel analizi için, SEM- EDS, kristal yapısını incelemek için XRD ve kimyasal bağ yapısını incelemek için FTIR kullanılmıştır.

Yapılan çalışmalar neticesinde ise aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

- Grafen aerojel üzerinde biriktirilmiş olan gümüşle katkılanmış TiO₂ yapıları için oldukça iyi bir fotokatalitik aktivite ve morfolojiye sahip olduğu görülmektedir.
- Nanoparçacık yapıda olan gümüş, TiO₂ yapısının üzerine sol-jel yöntemiyle oldukça iyi bir şekilde biriktirilip, TiO₂ yapısı ve gümüş nanoparçacıkları arasındaki yüksek etkileşimi ve TiO₂ ve gümüş arasında elektron iletimini artırdığı görülmektedir.
- Gümüşle katkılanmış TiO₂ yapısı, bileşik olan grafen arojelden sonra yüzey alanını arttırmış ve XRD'nin karakterizasyon sonuçları, GO'nun GA'ya başarılı bir şekilde dönüştüğünü ve TiO₂ yapısı ile oldukça iyi bir şekilde bileşik oluşturduğunu göstermiştir.
- Uygun miktarda eklenen gümüş metali iyonu elde edilmiş olan saf TiO₂ taneciklerine kıyasla çok daha iyi bir yapıda olduğu görülmüştür. Fakat, oluşan aglomerasyonun etkisiyle bazı tanelerin yapısındaki bozulma metal iyonu miktarına bağlı olarak oluşabilmektedir.
- Katkılanmış TiO₂'lere ait olan piklerin hiçbirinde katkı maddesine ait herhangi bir pik bulunmamaktadır. Bunun nedeni sentez esnasında yüksek sıcaklıklara çıkılmaması, katkı maddelerinin eser miktarda yüzeye tutunması ve oldukça seyreltik çözeltilerle çalışılması olduğu saptanmıştır.
- Yüksek bir fotokatalitik aktivite, oldukça büyük oranda tanecik boyutunun küçük ve bunun etkisiyle yüzey alanının büyük olmasından ötürü kaynaklanabilmektedir. Fakat bunun yanında çok daha önemli olanı, ışın etkisi ile uyarılma sonucunda, Ag iyonunun etkisiyle iletkenlik bandına elektronun geçmesiyle değerlik bandında meydana gelen pozitif boşlukların etkili bir şekilde birbirlerinden kopmasıdır.

- Ag iyonunda meydana gelen pozitif boşluklar, katalizör yüzeyinde adsorplanmış olan hidroksit iyonlarından hidroksil radikallerinin oluşumunu sağlar. Oluşan bu radikallerin son derece etkili bir yükseltgen olarak davrandıkları bilinmektedir. Ag iyonu ile pozitif boşlukların tepkimesi sonucunda, e^-/h^+ çiftinin birleşmesini engellenmiş olup fotokatalitik aktivitenin artmasına sebep olmaktadır.
- Nanopartiküllere gömülmüş bir şekilde olan 3D grafen bazlı aerojel, ara yüzey temaslarını arttırabilmektedir ve nanopartiküller arasında birikmeyi ve çözünmeyi engelleyebilir, kütle ve iyon iletimini kolay bir hale getirir, böylece hibritler ve fotoelektrokimyasal aktiviteler stabilitesini geliştirici bir rol oynarlar.
- Yapılan EDS analizleri sonucuna göre katkılanmış olan maddelerin fotokatalizörlerde bulunması kanıtlanmış olup katkılanmış maddelerin atomca ve kütlece yüzdesi tespit edilmiştir.
- TiO_2 katkılı Ni ise daha düşük kristalize anataz fazı sergilediği görülmüştür. Bu ,anataz fazının kristalleşmesinin Ni eklenmesiyle etkili olduğu bilinmektedir. Ni katkılı TiO_2 fotokatalizörünü Ni birlikte katkılamanın anataz kristal büyümesinin engellenmesine neden olması nedeniyle amorf ve anataz karışık fazlar gösterdiği görülmüştür.
- TiO_2 yapısının ise gözenekli ve küresel olduğu görülmüştür. Ayrıca TiO_2 parçacıklarının aglomera olduğu da gözlemlenmiştir
- Yapılan fotokatalitik aktivite çalışmaları sonucunda aşağıda verilen sonuçlar elde edilmiştir. Nanopartiküllerinin fotokatalitik aktivitesi kesikli bir reaktörde Brilliant Green boyarmaddesi üzerinde belirlenmiştir.
- Ticari TiO_2 nanopartiküllerinin boya giderimi 120 dakikalık bir zaman içerisinde
- %61,875 olarak gerçekleşmiştir. Ticari TiO_2 nanopartikülleri için elde edilen boya giderimi literatür çalışmalarıyla benzer özellikler göstermiştir.
- Sentezlenmiş olan TiO_2 nanopartiküllerinin boya giderimi 120 dakikalık bir zaman içerisinde %58,185 olarak gerçekleşmiştir. TiO_2 nanopartikülleri için elde edilen boya giderimi, literatür çalışmalarıyla benzer özellikler göstermiştir.
- Sentezlenmiş olan Ag- TiO_2 nanopartiküllerinin boya giderimi 120 dakikalık bir zaman içerisinde %85,22 olarak gerçekleşmiştir. Ag- TiO_2 nanopartikülleri için elde edilen boya giderimi, literatür çalışmalarıyla benzer özellikler göstermiştir.
- Sentezlenmiş olan GA-Ag- TiO_2 nanopartiküllerinin boya giderimi 120 dakikalık bir zaman içerisinde %98,22 olarak gerçekleşmiştir. GA-Ag- TiO_2 nanopartikülleri için elde edilen boya giderimi, literatür çalışmalarıyla benzer özellikler göstermiştir.
- Sentezlenmiş olan Ni- TiO_2 nanopartiküllerinin boya giderimi 120 dakikalık bir

zaman içerisinde %78,875 olarak gerçekleşmiştir. Ni-TiO₂ nanopartikülleri için elde edilen boya giderimi, literatür çalışmalarıyla benzer özellikler göstermiştir.

- Sentezlenmiş olan GA-Ni-TiO₂ nanopartiküllerinin boya giderimi 120 dakikalık bir zaman içerisinde %90,675 olarak gerçekleşmiştir. GA-Ni-TiO₂ nanopartikülleri için elde edilen boya giderimi literatür çalışmalarıyla benzer özellikler göstermiştir.
- Sentezlenmiş olan nanokompozitler arasındaki fotokatalitik aktiviteler kıyaslandığında, etkinlik sıralaması GA-TiO₂-Ag > GA-TiO₂-Ni > Ag-TiO₂ > Ni-TiO₂ > ticari TiO₂ > sentez TiO₂ olarak gösterilmektedir.
- Sentezlenen nanokompozitler arasındaki fotokorozyon kıyaslandığında ise, GA-TiO₂-Ag > Ag-TiO₂ > GA-TiO₂-Ni > Ni-TiO₂ > sentez TiO₂ > taban TiO₂ şeklinde sıralanmaktadır.



KAYNAKLAR

- Aghabali, A., 2016. Exploring the promises of fullerenes in supramolecular chemistry. University of California, Davis, pp.
- Altuner, E.E.J.K.F.v.M.D., 2014. Nano kremlerin üretimi. 4(1), 52-57.
- Ayllon, J., Figueras, A., Garelik, S., Spirkova, L., Durand, J. and Cot, L.J.J.o.m.s.l., 1999. Preparation of tio₂ powder using titanium tetraisopropoxide decomposition in a plasma enhanced chemical vapor deposition (pecvd) reactor. 18(16), 1319-1321.
- Bagheri, P., Farzam, M., Mousavi, A., Hosseini, M.J.S. and Technology, C., 2010. Ni–tio₂ nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear. 204(23), 3804-3810.
- Byrappa, K. and Yoshimura, M.J.H.o.H.T., University of Mysore Manasagangotri, Mysore, India, Apparatus, 2001. A technology for crystal growth and materials processing. 82-160.
- Chang, H. and Wu, H.J.A.F.M., 2013. Graphene-based nanomaterials: Synthesis, properties, and optical and optoelectronic applications. 23(16), 1984-1997.
- da Silva, C.S.C.G., 2008. Synthesis, spectroscopy and characterization of titanium dioxide based photocatalysts for the degradative oxidation of organic pollutants. Universidade do Porto (Portugal),
- Demazeau, G.J.Z.f.N.B., 2010. Solvothermal processes: Definition, key factors governing the involved chemical reactions and new trends. 65(8), 999-1006.
- Deng, M. and Huang, Y.J.C.I., 2020. The phenomena and mechanism for the enhanced adsorption and photocatalytic decomposition of organic dyes with ag₃po₄/graphene oxide aerogel composites. 46(2), 2565-2570.
- Devipriya, S., Yesodharan, S.J.S.e.m. and cells, s., 2005. Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water. 86(3), 309-348.
- Ding, S., Xiang, T., Li, C., Zheng, S., Wang, J., Zhang, M., Dong, C., Chan, W.J.M. and Design, 2017. Fabrication of self-cleaning super-hydrophobic nickel/graphene hybrid film with improved corrosion resistance on mild steel. 117, 280-288.
- Drevet, R., Dragoé, D., Barthés-Labrousse, M., Chaussé, A. and Andrieux, M.J.A.S.S., 2016. Xps-nanocharacterization of organic layers electrochemically grafted on the surface of sno₂ thin films to produce a new hybrid material coating. 384, 442-448.
- El-Sayed, K., Hamid, Z., Salah Eldin, T., Khalil, M. and Hassan, H.J.J.M.E.S., 2019. Anti-corrosion nickel/reduced graphene oxide-titanium dioxide coating for mild steel in organic acids. 10, 141-162.
- Esen, Z., Dikici, B., Duygulu, O., Dericioglu, A.F.J.M.S. and A, E., 2013. Titanium–magnesium based composites: Mechanical properties and in-vitro corrosion response in ringer's solution. 573, 119-126.
- Gao, Y., Pu, X., Zhang, D., Ding, G., Shao, X. and Ma, J.J.C., 2012. Combustion synthesis of graphene oxide–tio₂ hybrid materials for photodegradation of methyl orange. 50(11), 4093-4101.
- Giovannetti, R., Rommozzi, E., Zannotti, M. and D'Amato, C.A.J.C., 2017. Recent advances in graphene based tio₂ nanocomposites (gtio₂ns) for photocatalytic degradation of synthetic dyes. 7(10), 305.

- Gonçalves, M., Pereira, J.C., Matos, J.C. and Vasconcelos, H.C.J.M., 2018. Photonic band gap and bactericide performance of amorphous sol-gel titania: An alternative to crystalline TiO_2 . 23(7), 1677.
- Gong, H., Xue, H., Wang, T., Guo, H., Fan, X., Song, L., Xia, W., He, J.J.A.a.m. and interfaces, 2016. High-loading nickel cobaltate nanoparticles anchored on three-dimensional n-doped graphene as an efficient bifunctional catalyst for lithium–oxygen batteries. 8(28), 18060-18068.
- Gunti, S., 2017. Enhanced visible light photocatalytic remediation of organics in water using zinc oxide and titanium oxide nanostructures. University of South Florida,pp.
- GÜNDAĞ, P., 2017. Fotolütle ve İnce film tabanlı fotokatalitik yöntemler İle parasetamol gıderımı. Namık Kemal Üniversitesi,
- Habib, Z., Khan, S.J., Ahmad, N.M., Shahzad, H.M.A., Jamal, Y. and Hashmi, I.J.E.t., 2020. Antibacterial behaviour of surface modified composite polyamide nanofiltration (nf) membrane by immobilizing ag-doped TiO_2 nanoparticles. 41(28), 3657-3669.
- Han, Y., 2015. Electronic properties of graphene tuned by two-dimensional crystals.pp.
- Huang, K., Li, C., Zheng, Y., Wang, L., Wang, W., Meng, X.J.S. and Technology, P., 2021. Recent advances on silver-based photocatalysis: Photocorrosion inhibition, visible-light responsivity enhancement, and charges separation acceleration. 120194.
- Jarraı, B.M.M., 2017. Carbon materials for catalysis and perovskite-based solar cells. Universidade do Porto (Portugal),
- Jehoulet, C., Obeng, Y.S., Kim, Y.T., Zhou, F. and Bard, A.J.J.J.o.t.A.C.S., 1992. Electrochemistry and langmuir trough studies of fullerene C_{60} and C_{70} films. 114(11), 4237-4247.
- Khalid, N., Ahmed, E., Hong, Z., Zhang, Y. and Ahmad, M.J.C.A.P., 2012. Nitrogen doped TiO_2 nanoparticles decorated on graphene sheets for photocatalysis applications. 12(6), 1485-1492.
- Kızıltaş, H. and Tekin, T.J.C.E.C., 2017. Increasing of photocatalytic performance of TiO_2 nanotubes by doping ags and cds. 204(8), 852-857.
- Ko, S., 2008. Zeolite-based nanosized titanium dioxide photocatalytic paper for antimicrobial barrier and toxin passivation in packaging: Design, synthesis and characterization. Western Michigan University,pp.
- Kuvarega, A.T., Mamba, B.B.J.C.R.i.S.S. and Sciences, M., 2017. TiO_2 -based photocatalysis: Toward visible light-responsive photocatalysts through doping and fabrication of carbon-based nanocomposites. 42(4), 295-346.
- Lee, S., 2004. Development of magnetic composite photocatalytic particles for environmental applications. University of Florida,pp.
- Lee, W.I., 1993. Study of the photocatalytic property of titanium (iv) oxide. Brown University,
- Leswifı, T.Y., 2014. Synthesis and photochemical study of n-doped mixed oxide solid solution photocatalyst for hydrogen production under visible light irradiation.
- Li, Y., Li, S., Jin, L., Murowchick, J.B. and Peng, Z.J.R.A., 2013. Carbon nanoparticles as an interfacial layer between TiO_2 -coated ZnO nanorod arrays and conjugated polymers for high-photocurrent hybrid solar cells. 3(37), 16308-16312.
- Li, Y., Yang, J., Zheng, S., Zeng, W., Zhao, N. and Shen, M.J.C.I., 2016. One-pot synthesis of 3d TiO_2 -reduced graphene oxide aerogels with superior adsorption capacity and enhanced visible-light photocatalytic performance. 42(16), 19091-19096.

- Liang, R., Hu, A., Hatat-Fraile, M. and Zhou, N., 2014. Fundamentals on adsorption, membrane filtration, and advanced oxidation processes for water treatment. Nanotechnology for water treatment and purification. Springer: pp: 1-45.
- Mathpal, M.C., Tripathi, A.K., Kumar, P., Balasubramaniyan, R., Singh, M.K., Chung, J.S., Hur, S.H. and Agarwal, A.J.P.C.C.P., 2014. Polymorphic transformations and optical properties of graphene-based ag-doped titania nanostructures. 16(43), 23874-23883.
- Mert, E.H., 2006. Tio₂'nin fotokatalitik aktivitesinin arttırılması askorbik asit ile modifiye edilen tio₂ nin karakterizasyonu ve hidrokinonun fotokatalitik degradasyon reaksiyonunun modellenmesi.
- Miao, J., Zhang, R. and Zhang, L.J.M.R.B., 2018. Photocatalytic degradations of three dyes with different chemical structures using ball-milled tio₂. 97, 109-114.
- Nakata, K., Fujishima, A.J.J.o.p. and Reviews, p.C.P., 2012. Tio₂ photocatalysis: Design and applications. 13(3), 169-189.
- Nawaz, M., Miran, W., Jang, J. and Lee, D.S.J.A.C.B.E., 2017. One-step hydrothermal synthesis of porous 3d reduced graphene oxide/tio₂ aerogel for carbamazepine photodegradation in aqueous solution. 203, 85-95.
- Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D.-e., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V. and Firsov, A.A.J.s., 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. 306(5696), 666-669.
- Nuengmatcha, P., Chanthai, S., Mahachai, R., Oh, W.-C.J.D. and Pigments, 2016. Sonocatalytic performance of zno/graphene/tio₂ nanocomposite for degradation of dye pollutants (methylene blue, texbrite bac-1, texbrite bbu-1 and texbrite nfw-1) under ultrasonic irradiation. 134, 487-497.
- Oda, H., 2016. The characterization of tio₂-coated quartz membranes and their application in nom degradation. University of Toronto (Canada),
- Prabhu, S., Vinayagam, B.J.I.J.o.M., Thermal, N. and Phenomena, F.T., 2011. A study on surface roughness in cnc lathe machining process using sae20w40/mwcnt nanolubricants using regression analysis. 2(3), 191.
- Rahimi, R., Zargari, S., Shojaei, Z.S. and Ghaffarinejad, A., 2014. Photoelectrochemical investigation of tio₂-graphene nanocomposites. In Proceedings of the 18th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry. MDPI, Basel, Switzerland: pp: 1-30.
- Shim, J.H., 2017. Multifunctional ceramic nanostructure thin films prepared by solution processing. State University of New York at Binghamton,
- Simonetti, E.A.N., de Simone Cividanes, L., Campos, T.M.B., de Menezes, B.R.C., Brito, F.S., Thim, G.P.J.M.C. and Physics, 2016. Carbon and tio₂ synergistic effect on methylene blue adsorption. 177, 330-338.
- Sohail, M., Xue, H., Jiao, Q., Li, H., Khan, K., Wang, S. and Zhao, Y.J.M.R.B., 2017. Synthesis of well-dispersed tio₂@ reduced graphene oxide (rgo) nanocomposites and their photocatalytic properties. 90, 125-130.
- Štengl, V., Bakardjieva, S., Grygar, T.M., Bludská, J. and Kormunda, M.J.C.C.J., 2013. Tio₂-graphene oxide nanocomposite as advanced photocatalytic materials. 7(1), 1-12.
- Suwarnkar, M., Dhabbe, R., Kadam, A. and Garadkar, K.J.C.I., 2014. Enhanced photocatalytic activity of ag doped tio₂ nanoparticles synthesized by a microwave assisted method. 40(4), 5489-5496.

- Swain III, J.E.J.M.T., 2017. Surface modification of self-assembled graphene oxide for cell culture studies. 55.
- Tang, B., Chen, H., Peng, H., Wang, Z. and Huang, W.J.N., 2018. Graphene modified tio₂ composite photocatalysts: Mechanism, progress and perspective. 8(2), 105.
- Tian, H., Shen, K., Hu, X., Qiao, L., Zheng, W.J.J.o.A. and Compounds, 2017. N, s co-doped graphene quantum dots-graphene-tio₂ nanotubes composite with enhanced photocatalytic activity. 691, 369-377.
- Tong, T., 2015. The unintended ecological consequences and interactions of nanotitania in aquatic environments: From single-to multi-nanomaterial systems. Northwestern University,
- Tsui, K.C.K., 2007. Dye coated titania photocatalysts operating in the visible. University of Calgary,
- Ubolchollakhat, K., Sikong, L., Sangchay, W.J.D.J.O.N. and BIOSTRUCTURES, 2015. Effect of ni-doped on surface of titaniumdioxide thin film. 10(4), 1469-1473.
- Wang, D., Li, X., Chen, J. and Tao, X.J.C.e.j., 2012. Enhanced photoelectrocatalytic activity of reduced graphene oxide/tio₂ composite films for dye degradation. 198, 547-554.
- Wang, H., 2013. Synthesis of graphene and its applications for dye sensitized solar cells. Michigan Technological University,
- Wang, W., 2012. Visible-light-driven photocatalysts for bacterial disinfection: Bactericidal performances and mechanisms. Chinese University of Hong Kong,
- Wang, W., Huang, G., Jimmy, C.Y. and Wong, P.K.J.J.o.E.S., 2015. Advances in photocatalytic disinfection of bacteria: Development of photocatalysts and mechanisms. 34, 232-247.
- Wu, X. and Dai, L.J.F.e.I.S., 2017. Carbon nano-tubes in improving the mechanical property of cement-based composite materials. 11(41), 388-395.
- Zarrin, S. and Heshmatpour, F.J.J.o.h.m., 2018. Photocatalytic activity of tio₂/nb₂o₅/pani and tio₂/nb₂o₅/rgo as new nanocomposites for degradation of organic pollutants. 351, 147-159.
- Zhang, H., Zhang, M., Zhang, M., Zhang, L., Zhang, A., Zhou, Y., Wu, P., Tang, Y.J.J.o.c. and science, i., 2017. Hybrid aerogel-derived sn–ni alloy immobilized within porous carbon/graphene dual matrices for high-performance lithium storage. 501, 267-272.
- Zhang, X., Sun, Y., Cui, X. and Jiang, Z.J.I.J.o.H.E., 2012. A green and facile synthesis of tio₂/graphene nanocomposites and their photocatalytic activity for hydrogen evolution. 37(1), 811-815.
- Zhang, Y., Cui, W., An, W., Liu, L., Liang, Y. and Zhu, Y.J.A.C.B.E., 2018. Combination of photoelectrocatalysis and adsorption for removal of bisphenol a over tio₂-graphene hydrogel with 3d network structure. 221, 36-46.
- Zhou, Y.-L., Zhou, W.-H., Du, Y.-F., Li, M. and Wu, S.-X.J.M.L., 2011. Sphere-like kesterite cu₂znsns₄ nanoparticles synthesized by a facile solvothermal method. 65(11), 1535-1537.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	: Fatma Sema ÖZPEKER
Doğum tarihi	:
Doğum Yeri	:
Uyruğu	:
Adres	:
Tel	:
E-mail	:
Eğitim	
Lise	: Nenehatun Kız Anadolu Lisesi
Lisans	: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
Yüksek lisans	:
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce	: Orta
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
Tezden Üretilmiş Yayınlar	