



**NANOTÜP YAPILI TiO₂'LER İLE
GLİSEROL VE 3-PİRİDİNMETANOLÜN
SEÇİCİ FOTOKATALİTİK YÜKSELTGENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gofur KHAMIDOV

**Danışman
Prof. Dr. Sedat YURDAKAL**

KİMYA ANABİLİM DALI

Şubat 2021

Bu tez çalışması 20.FEN.BİL.07 numaralı proje ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**NANOTÜP YAPILI TiO₂'LER İLE
GLİSEROL VE 3-PİRİDİNMETANOLÜN
SEÇİCİ FOTOKATALİTİK YÜKSELTGENMESİ**

Gofur KHAMIDOV

Danışman

Prof. Dr. Sedat YURDAKAL

KİMYA ANABİLİM DALI

Şubat 2021

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NANOTÜP YAPILI TiO₂'LER İLE GLİSEROL VE 3-İRİDİNMETANOLÜN SEÇİCİ FOTOKATALİTİK YÜKSELTGENMESİ

Gofur KHAMIDOV

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sedat YURDAKAL

Bu tez çalışmasında Ti metali yüzeyinde farklı gerilim (50-60 V) değerlerinde ve farklı süreler için (3 ve 5 saat) uygulanan anodik yükseltgenme yöntemi ile nanotüp yapılı TiO₂'ler oluşturulmuştur. Bu malzemeler ultrasonik yöntemle Ti yüzeyinden toz formunda alınarak farklı sıcaklıklarda ısıl muamelelere tabi tutulmuştur. TiO₂ katalizörler XRD ve SEM teknikleri ile karakterize edilmiştir. XRD analizlerine göre ısıl muamele sıcaklığı arttıkça TiO₂ kristalitesi ve malzemenin birincil parçacık boyutu artmıştır. 500 °C'ye kadar tüm katalizörler sadece anataz fazında iken 700 °C'de anataz ve rutil fazları oluşmuştur. Hazırlanan malzemelerin nanotüp yapıda oldukları SEM analizleri ile kanıtlanmıştır. Katalizörler çevre dostu koşullarda fotokatalitik olarak UVA ışığı altında seçici gliserol ve 3-piridinmetanol yükseltgenmeleri için test edilmiştir. Çözücü olarak su, yükseltgen olarak havadaki oksijen kullanılmış, tepkimeler oda sıcaklığında ve ortam basıncında yürütülmüştür. Gliserol yükseltgenmesinde gliseraldehit, 1,3-dihidroksiaseton ve formik asit ara ürün olarak belirlenirken, 3-piridinmetanol yükseltgenmesinin ara ürünleri 3-piridinmetanal ve vitamin B₃'tür. Nanotüp yapısında olmayan ticari TiO₂ katalizörler (Degussa P25 ve Merck) ile laboratuvar sentezi rutil TiO₂ katalizörü kıyaslama amaçlı kullanılmıştır. Gliserol yükseltgenmesinde düşük ürün seçicilikleri gözlenmiştir. Buna karşın hazırlanan NT-60V-5sa-250 katalizörü 3-piridinmetanol yükseltgenmesi için hem yüksek aktivite hem

de yüksek ürün seçiciliği (toplam seçicilik %90'nın üzerinde) değerlerine sahiptir. Etkin gliserol yükseltgenmesi için hazırladığımız katalizörlerin oldukça kristallenmiş olması gerekirken (700 °C'de yakılmış), seçici ve aktif fotokatalitik 3-piridinmetanol yükseltgenmesi için optimum yakma sıcaklığı 250 °C'dir. Hazırladığımız katalizörler Degussa P25'ten daha düşük aktivite göstermek ile birlikte daha yüksek ürün seçiciliği değerlerine sahiptir.

2021, x + 50 sayfa

Anahtar Kelimeler: Gliserol, 3-Piridinmetanol, Nanotüp yapılı TiO₂, Heterojen fotokataliz, Seçici yükseltgenme, Vitamin B₃.

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

SELECTIVE PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF GLYCEROL AND 3-PYRIDINEMETHANOL BY NANOTUBE STRUCTURED TiO₂

Gofur KHAMIDOV

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Sedat YURDAKAL

In this thesis, nanotube structured TiO₂ was formed on the Ti surface at different voltage (50-60 V) values by anodic oxidation method and for different periods (3 and 5 hours). TiO₂ powders were taken by ultrasonic method from the Ti electrodes as powdered form and calcined at different temperatures. TiO₂ catalysts were characterized by XRD and SEM techniques. According to XRD analyses, by increasing the heat treatment temperature, both TiO₂ crystallinity and primary particle sizes increased. While all the heat treated catalysts were only in the anatase phase up to 500 °C, both anatase and rutile phases were formed at 700 °C. SEM analyses prove that the prepared materials are in nanotube structure. The catalysts were photocatalytically tested for selective oxidation of glycerol and 3-pyridinemethanol under UVA irradiation under environmentally friendly conditions. Water was used as solvent and oxygen from air was used as oxidant, and the reactions were carried out at room temperature and at ambient pressure. In glycerol oxidation glyceraldehyde, 1,3-dihydroxyacetone and formic acid were determined as intermediate products, while the intermediate products of 3-pyridinemethanol oxidation were 3-pyridinmetanal and vitamin B₃. Non-nanotube structured commercial TiO₂ (Degussa P25 and Merck) and home-prepared rutile TiO₂ catalysts were used for comparison. Low product selectivity values were observed in glycerol oxidation. On the other hand, the prepared NT-60V-5sa-250 catalyst showed both high activity and high product selectivity (total selectivity is over 90%) values for photocatalytic 3-pyridinmethanol oxidation. The TiO₂ catalysts must be highly

crystalline (calcined at 700 °C) for effective glycerol oxidation, while the optimum heat treatment temperature for selective and active 3-pyridinemethanol oxidation is 250 °C. The prepared catalysts have lower activity than Degussa P25, but they show higher product selectivity.

2021, x + 50 pages

Keywords: Glycerol, 3-Pyridinemethanol, Nanotube structured TiO₂, Heterogeneous photocatalysis, Selective oxidation, Vitamin B₃.



TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitimim sürecinde, bilimsel çalışma yöntemleri ve disiplini ile örnek olan, bilgi ve tecrübeleri ile beni yönlendiren, tez çalışmamın her aşamasında değerli bilgilerini esirgemeyerek beni hep bir adım öne taşıyan, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı, hem de maddi manevi desteğini her zaman arkamda hissettiğim değerli hocam Sayın Prof. Dr. Sedat YURDAKAL'a, her konuda öneri ve eleştirileriyle araştırma ve yazım süresince yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Levent ÖZCAN'a, laboratuvar çalışmaları sürecinde teorik ve pratik bilgileriyle her zaman yol gösteren ve destekte bulunan çalışma arkadaşım doktora öğrencisi Sıdıka ÇETİNKAYA'ya ve Türkiye'de bulunduğum sürece bana her konuda yardımcı olan tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma, ayrıca yüksek lisans çalışmalarımı maddi anlamda 20.FEN.BİL.07 numaralı proje ile destekleyen Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na, XRD analizleri için Müh. Hakan Şahin'e (Afyon Kocatepe Üniversitesi, TUAM) ve SEM analizleri için Müh. Mehmet Akkaş'a (Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, İLTEM) teşekkür ederim.

Gofur KHAMIDOV
Afyonkarahisar 2021

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	7
2.1 Fotokataliz	7
2.2 Fotokatalizör	8
2.3 Fotokatalizör Olarak TiO ₂	8
2.4 TiO ₂ 'nin Kristal Yapıları ve Fotokatalitik Aktivitesi.....	9
2.5 Nanotüp Yapılı TiO ₂	11
2.6 Elektrokimyasal Anodizasyonla Nanotüp Yapılı TiO ₂ Üretimi	11
2.7 Anodik Yükseltgenme ile TiO ₂ Nanotüplerin Oluşum Mekanizması	12
3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	14
3.1 Ti Levhaların Hazırlanması	14
3.2 Nanotüp Yapısında TiO ₂ Katalizörlerinin Hazırlanması	14
3.3 Laboratuvar Sentezi Rutil TiO ₂ Katalizörünün Hazırlanması	15
3.4 Fotokatalitik Deney Sistemi.....	16
3.5 Karakterizasyon Deneyleri	17
3.6 Analitik Teknikler.....	18
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	19

4.1 Fotokatalizörlerin Karakterizasyonu.....	19
4.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	24
4.3 Fotokatalitik Aktivite.....	37
5. SONUÇ.....	44
6. KAYNAKLAR.....	45
ÖZGEÇMİŞ.....	50



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

μg	Mikrogram
g	Gram
kg	Kilogram
t	Ton
cm^3	Santimetre küp
L	Litre
μL	Mikrolitre
mL	Mililitre
mM	Milimolar
mmol	Milimol
M	Molar
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat
V	Volt
nm	Nanometre
W	Watt
e^{-}	Elektron
h^{+}	Boşluk

Kısaltmalar

HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TOC	Toplam Organik Karbon
XRD	X-ışını Kırınım Spektrofotometresi
UV	Morötesi
DHA	Dihidroksi aseton
FA	Formik asit
GAD	Gliseraldehit
PVC	Polivinil klörür
HPR	Laboratuvar sentezi rutil
NT	Nanotüp
A	Anataz
B	Brukit
R	Rutil
EG	Etilen glikol
eV	Elektron volt
OECD-FAO	Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Gliserolün olası katalitik yükseltgenme ürünlerinin şematik gösterimi.....	1
Şekil 1.2 Dünya biyodizel üretimi ve (vergiilerinden arındırılmış) fiyatının zamana göre değişimi	2
Şekil 1.3 Yağlardan biyodizel ve gliserol oluşumu.....	3
Şekil 1.4 Gliserolün soy metal katalizörleri varlığında olası termal katalitik yükseltgenme ürünleri	4
Şekil 1.5 3-Piridinmetanolün fotokatalitik yükseltgenme mekanizması.....	5
Şekil 2.1 Fotokatalitik mekanizmanın şematik resmi	7
Şekil 2.2 Polihedron modellerde TiO ₂ 'nin 11 fazı: (A) rutil, (B) anataz, (C) brukit, (D) TiO ₂ (B), (E) hollandit benzeri TiO ₂ (H), (F) ramsdelit benzeri TiO ₂ (R), (G) kolumbit benzeri TiO ₂ (II), (H) baddeleyit benzeri, (I) TiO ₂ (OI), (J) kotunit benzeri TiO ₂ (OII) ve (K) florit benzeri kübik fazlar. Birim hücreler ince çizgiler ile gösterilmiştir.....	10
Şekil 2.3 (a) Florürlerin yokluğunda Ti anodizasyonunun şematik gösterimi (düz katmanlarla sonuçlanır) ve (b) florür varlığında	13
Şekil 3.1 Ti levha yüzeyinde nanoyapılı TiO ₂ 'leri oluşturmak için anodik yükseltgenme işleminin uygulandığı iki elektrotlu sistem	15
Şekil 3.2 Fotokatalitik deney sistemi ve bu sistemde kullanılan lambaların resimleri ..	17
Şekil 3.3 UVA floresan lambasının (Philips, 8W) spektrumu.	17
Şekil 4.1 Farklı sıcaklıklarda yakılan NT-60V-5sa numunelerin XRD kırınımları. Yakma sıcaklıkları şekil üzerinde belirtilmiştir	20
Şekil 4.2 Farklı sıcaklıklarda yakılan NT-60V-3sa numunelerin XRD kırınımları. Yakma sıcaklıkları şekil üzerinde belirtilmiştir	21
Şekil 4.3 Farklı sıcaklıklarda yakılan NT-50V-3sa numunelerin XRD kırınımları. Yakma sıcaklıkları şekil üzerinde belirtilmiştir	22
Şekil 4.4 Merck, Degussa P25, HPR-700 ve HPR katalizörlerinin XRD kırınımları....	23
Şekil 4.5 NT-60V-5sa-25 katalizörünün SEM görüntüleri	27
Şekil 4.6 Havanda ezilen NT-60V-5sa-25 katalizörünün SEM görüntüleri	28
Şekil 4.7 NT-60V-5sa-250 katalizörünün SEM görüntüleri	29
Şekil 4.8 NT-60V-5sa-500 katalizörünün SEM görüntüleri	30
Şekil 4.9 NT-60V-5sa-700 katalizörünün SEM görüntüleri	31
Şekil 4.10 NT-50V-3sa-25 katalizörünün SEM görüntüleri	33
Şekil 4.11 NT-60V-3sa-25 katalizörünün SEM görüntüleri	35
Şekil 4.12 NT-60V-3sa-500 katalizörünün SEM görüntüleri	36

TABLolar DİZİNİ

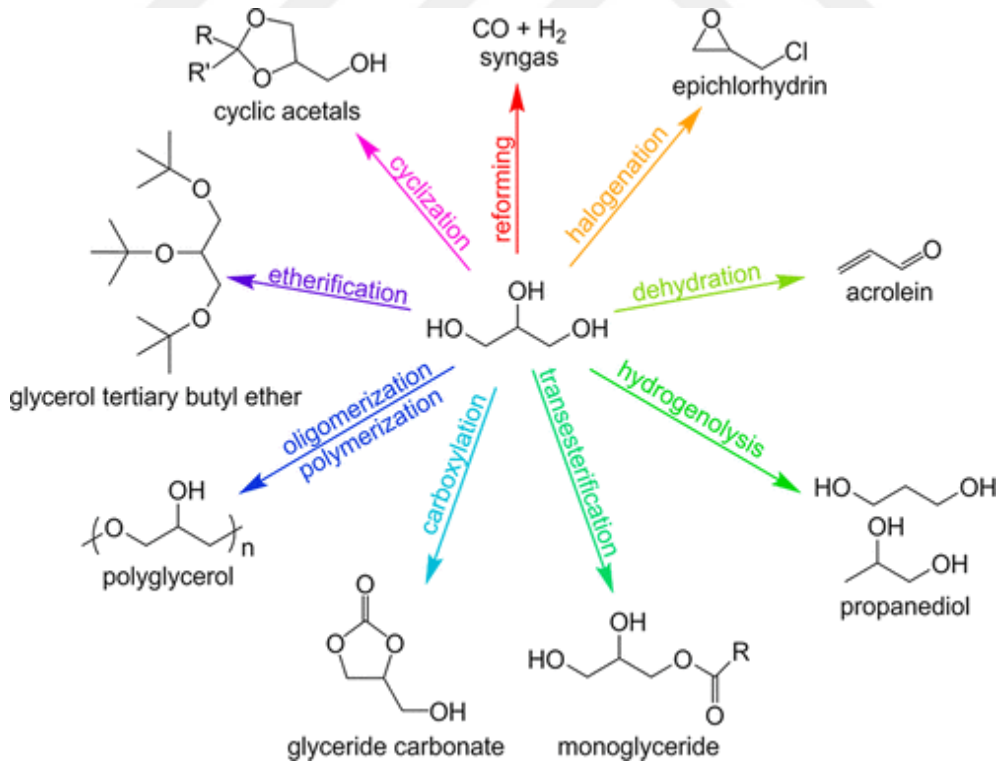
	Sayfa
Tablo 4.1 Katalizörlerin fazları, faz yüzdeleri ve birincil parçacık boyutları.....	24
Tablo 4.2 TiO ₂ katalizörler ile UVA ışığı altında fotokatalitik gliserol (10 mM) yükseltgenme deneyi sonuçları	39
Tablo 4.3 TiO ₂ katalizörler ile UVA ışığı altında fotokatalitik gliserol (2 mM) yükseltgenme deneyi sonuçları	39
Tablo 4.4 3-Piridinmetanolün (0,5 mM) farklı yakma sıcaklıklarında elde edilen NT-50V-3sa katalizörü ile UVA ışığı altındaki fotokatalitik yükseltgenme deneyi sonuçları	41
Tablo 4.5 3-Piridinmetanolün (0,5 mM) farklı yakma sıcaklıklarında elde edilen NT-60V-3sa katalizörü ile UVA ışığı altındaki fotokatalitik yükseltgenme deneyi sonuçları	41
Tablo 4.6 3-Piridinmetanolün farklı sıcaklıklarda yakılan NTEG-60V-5sa katalizörü ile UVA ışığı altındaki fotokatalitik yükseltgenme deneyi sonuçları	43
Tablo 4.7 3-Piridinmetanolün UVA ışığı altındaki fotokatalitik yükseltgenme deneyi sonuçları	433

1. GİRİŞ

Biyodizel gelecek vaat eden alternatif ve yenilenebilir bir yakıttır. Ancak üretimi arttıkça, ana yan ürünü olan gliserolün üretimi de artar. Gliserolün etkin kullanımı biyodizel üretiminin mevcudiyetine de katkıda bulunacaktır (Yang vd. 2012).

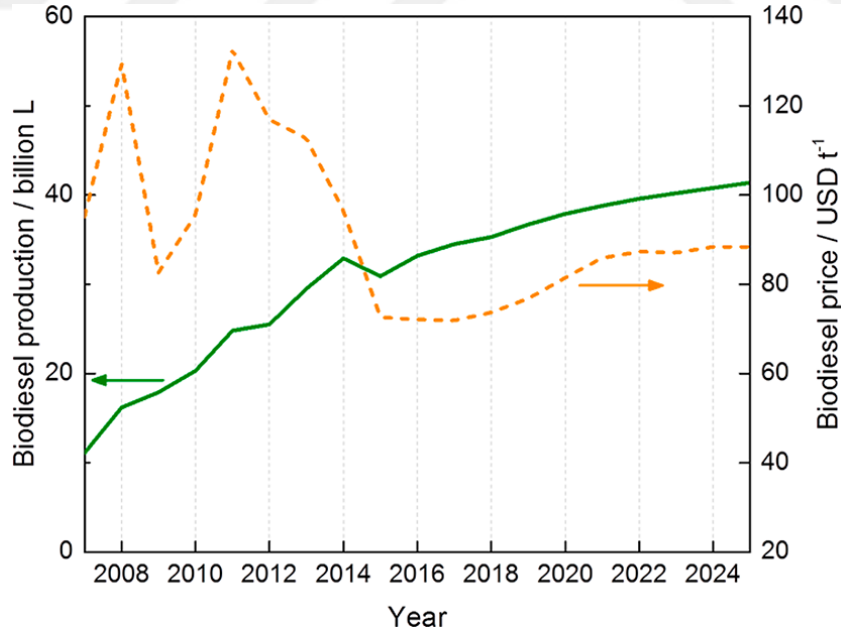
Gliserol (1,2,3-propantriol) üç atomlu alifatik bir alkoldür ve çok yaygın kullanım alanına sahiptir; bu molekül diğ macunlarında, bazı ilaçlarda, kozmetikte ve ayrıca keklerde tatlandırıcı ve tütünde ıslatıcı olarak kullanılmaktadır (Augugliaro vd. 2012).

Son yıllarda biyodizel üretiminde önemli artış piyasada yüksek gliserol fazlalığına sebep olmuştur. Bu nedenle gliserolü farklı katalitik süreçlerle çeşitli ürünlere dönüştürmek için aktif katalizörler geliştirmek önemlidir (Dodekatos vd. 2018a, Dodekatos vd. 2018b). Gliserolden üretilen birçok ticari öneme sahip ürünlerin şematik gösterimi Şekil 1.1’de gösterilmiştir.



Şekil 1.1 Gliserolün olası katalitik yükseltgenme ürünlerinin şematik gösterimi (Dodekatos vd. 2018a).

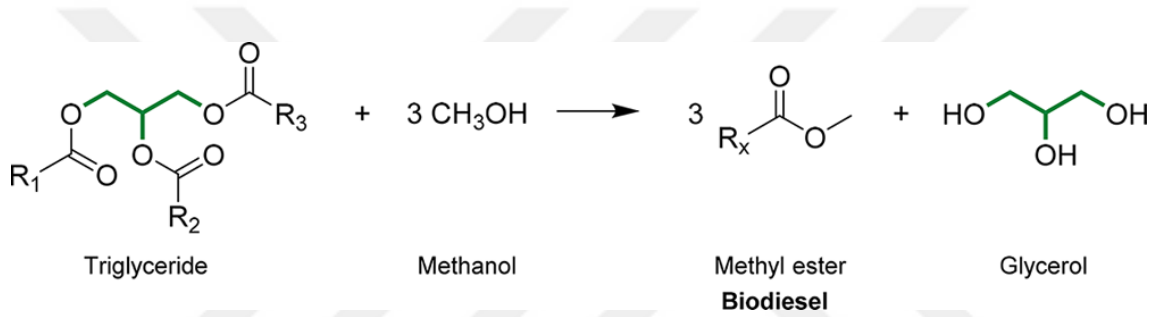
Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (OECD-FAO) tarafından 2025 yılına kadar yapılan istatistiksel tahminlere göre biyodizel üretiminin artarak devam edeceği ve bu da gelecek yıllarda gliserol fazlalığının mevcut olacağı anlamına gelmektedir (Şekil 1.2) (Dodekatos vd. 2018a, OECD / FAO 2016). Biyodizel endüstrisinin son on yıldaki hızlı artışı, gliserol üretiminin talep edilenden daha fazla olmasına neden olmuştur. 1995'ten bu yana gliserol dünya pazarında üretim fazlası konumundadır. 2008 yılından önce yağ asidi endüstrisi birincil gliserol kaynağı iken, 2008 yılında birincil gliserol kaynağı biyodizel olmuştur. Bu durum gliserol fiyatının sert bir şekilde düşmesine sebep olmuştur. Fiyat ve talebinin çok düşük olması gliserolü bazı durumlarda atık olarak atılmasına neden olmakta ve bu durum da çevre ve ekonomi için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Ayrıca ham gliserol talebini ve fiyatını önemli ölçüde artırmak ve dolayısıyla biyodizel üretimini ekonomik olarak daha uygun hale getirmek için gliserolün yeni kullanım süreçleri geliştirilmelidir (Gholami vd. 2014). Buna karşın büyük miktarlarda üretilen gliserolün sadece küçük bir kısmı yararlı molekül sentezlerinde kullanılmaktadır. Bu yüzden büyük miktarlardaki gliserol yararlı gliserol türevlerine sentezlenmeyi beklemektedir.



Şekil 1.2 Dünya biyodizel üretimi ve (vergilerinden arındırılmış) fiyatının zamana göre değişimi (Dodekatos vd. 2018a, OECD/FAO 2016).

Seçici fotokatalitik yükseltgenme reaksiyonları kimya ve ilaç endüstrisinde kullanılan değerli kimyasalları üretmek için umut vericidir. Seçici gliserol yükseltgenmesi için düşük maliyetli ve çevre dostu yöntemlerin kullanılması ekonomik olarak ilgi çekicidir. Son on yıl boyunca birçok araştırma grubu bazı fotokatalitik ve elektrokatalitik yöntemlerle gliserol oksidasyonuna dair çalışmalar yayınlamışlardır (Dodekatos vd. 2018a).

Biyodizel katı ve sıvı yağların (trigliseritler) asit veya baz katalizli transesterifikasyonu yoluyla üretilir (Şekil 1.3). Biyodizel üretiminde 1 ton biyodizel üretiminden yaklaşık 100 kg saf gliserol (110 kg ham gliserol) ara ürün olarak oluşmaktadır (Behr vd. 2008).

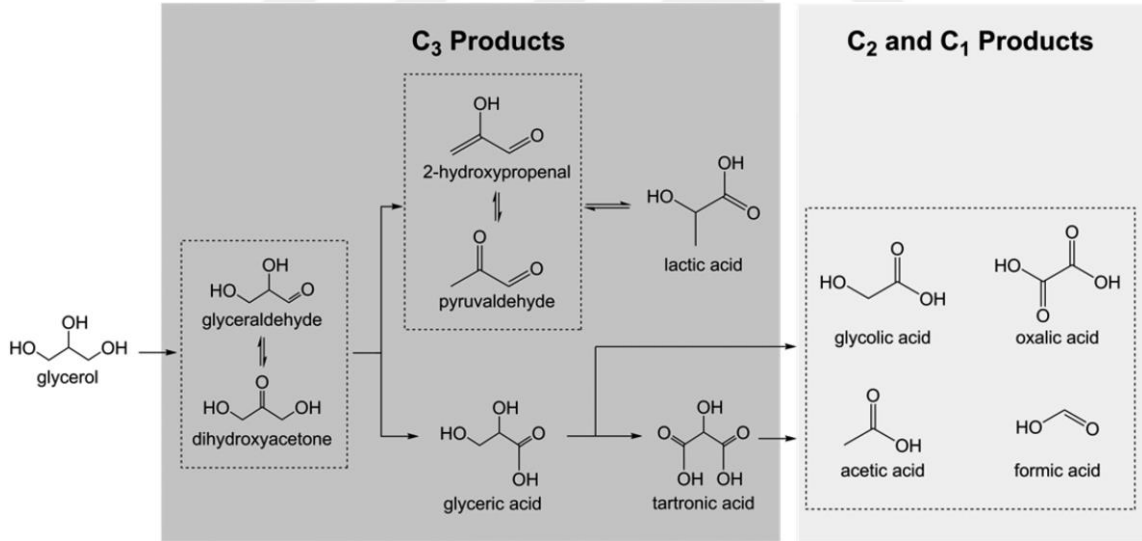


Şekil 1.3 Yağlardan biyodizel ve gliserol oluşumu (Dodekatos vd. 2018a).

Son on yıllarda güneş enerjisi veya UV ışınlarından faydalanarak bileşiklerin seçici fotokatalitik dönüşümü ile ilgili birçok araştırma yapılmıştır. Bunlar arasında fotokatalitik hidrojen üretimi, CO₂ indirgenmesi ve kirleticilerin bozundurulması yoğun bir şekilde incelenmiştir (Colmenares ve Luque 2014). Öte yandan, gliserolün yarı iletken fotokatalizörler üzerinden seçici oksidasyonları oldukça sınırlıdır (Maldotti ve Molinari 2011).

Gliserolün kısmi oksidasyonu sonucu ticari öneme sahip bileşikler elde edilebilir. Gliserolün olası katalitik yükseltgenme ürünleri 1,3-dihidroksiaseton (DHA), gliseraldehit (GAD), gliserik asit, glikolik asit, hidroksipirüvik asit, mezoksalik asit, oksalik asit ve tartronik asittir. Gliserolün soy metal katalizörleri varlığında olası termal katalitik yükseltgenme ürünleri Şekil 1.4'de gösterilmektedir (Dodekatos vd. 2018a, Dodekatos vd. 2018b). DHA kozmetik sanayinde özellikle bronzlaşma ajanı olarak kullanılan önemli bir bileşiktir (Criminna vd. 2006, Behr vd. 2008). Ayrıca organik

kimyada birçok bileşiğin sentezi için çıkış maddesi olarak kullanılmaktadır. Örnek olarak D ve L-serin moleküllerinin çıkış maddesidir (Bagheri vd. 2015). Polimerik biyomalzemelerde monomer olarak da kullanılır. GAD karbonhidrat metabolizmasının bir ara ürünüdür. GAD ayrıca kiral moleküller (D- veya L-) için bir standarttır (Behr vd. 2008). Gliserik asit glikoliz döngüsünde bir metabolit ve aminoasit sentezinde bir ara üründür. Bunun yanında cilt bozukluğuna karşı tedavi amaçlı kullanılır (Behr vd. 2008). Tartronik asit osteoporoz ve obezite tedavisinde ilaç olarak kullanılır. Aynı zamanda iyi bir oksijen tutucudur (Behr vd. 2008). Glikolik asit yağ ve pas giderici olarak kullanılır (Bagheri vd. 2015). Dermatolojik amaçlarla üretilen kimyasal kaplayıcıların üretiminde yer almaktadır (Bagheri vd. 2015). Ayrıca tekstil boyama ve deri tabaklama maddesidir (Sankar vd. 2009). Formik asit ise Asya’da deri endüstrisinde ve Avrupa’da tarımda kullanılmaktadır (Dodekatos vd. 2018a). Formik asit tuzları çevre dostu bir yöntem olarak buz pisti çözücüsü ve yakıt hücrelerinde de yakıt olarak kullanım alanı bulmaktadır.



Şekil 1.4 Gliserolün soy metal katalizörleri varlığında olası termal katalitik yükseltgenme ürünleri (Dodekatos vd. 2018a, Dodekatos vd. 2018b).

Bu tez çalışmasında aynı zamanda fotokatalitik olarak 3-piridinmetanol yükseltgenmesi de çalışılmıştır. 3-Piridinmetanolün ana oksidasyon ürünlerinden biri olan B₃ vitamini, alkolizm ve pellagra hastalığının önlenmesi için aktif olarak kullanılmaktadır. 3-Piridinmetanolün 3-piridinmetanal ve aromatik aside (B₃ vitamini) kısmi fotokatalitik oksidasyonu üzerine sadece birkaç araştırma makalesi yayınlanmış ve tüm bu çalışmalar

daha düşük aktivite ve elektrokatalitik olarak ise hiç aktivite göstermemiştir.

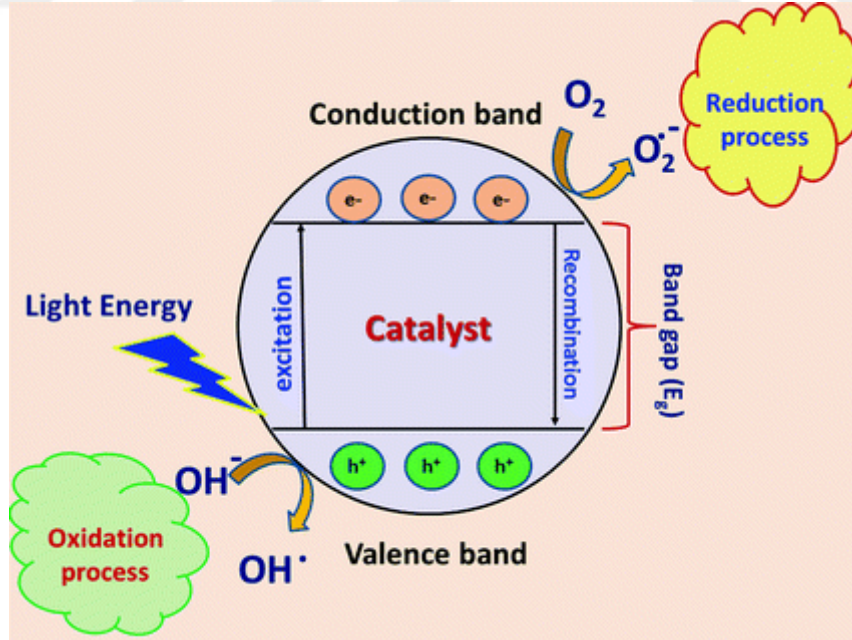
Yakın zamanda 3-piridinmetanol üzerinde yapılan başka bir fotokatalitik yükseltgenme çalışması Çetinkaya ve Yurdakal (2021) tarafından gerçekleştirildi. Laboratuvar sentezi TiO_2 fotokatalizörleri $TiCl_4$ 'den oda sıcaklığı, 60 ve 100 °C'de HCl, HNO_3 veya H_2SO_4 varlığında hazırlandı. Hazırlanan TiO_2 katalizörleri UVA ışını altında sulu ortamda seçici 3-piridinmetanol yükseltgenmesi için kullanıldı. Ayrıca 3-piridinmetanolün öncüsü olan 3-pikolinin fotokatalitik yükseltgenmesi de gerçekleştirilmiş, ancak 3-piridinmetanol yükseltgenmesine göre çok daha düşük ürün seçiciliği değerleri elde edilmiştir. Bununla birlikte 3-pikolin yükseltgenmesinin pH 2'de düşük aktivite, ancak yüksek seçicilikle gerçekleştirileceği belirlenmiştir. Hazırlanan TiO_2 katalizörlerinin kıyaslanması için ticari bir TiO_2 (Degussa P25) kullanıldı; neredeyse tüm laboratuvar sentezi katalizörler Degussa P25'ten daha yüksek seçicilik, ancak daha düşük aktivite göstermiştir. Hazırlanan katalizörlerin yüksek seçiciliği TiO_2 fazının cinsinden değil, ürünlerin tekrar yükseltgenmesi yerine desorpsiyonuna izin veren TiO_2 yüzeyinin hidrofilitésinden kaynaklanmıştır.

Bu tez çalışmasında Ti metali yüzeyinde farklı gerilim değerlerinde ve farklı süreler için uygulanan anodik yükseltgenme yöntemi ile nanotüp yapılı TiO_2 'ler oluşturulmuştur. Bu malzemeler ultrasonik yöntemle Ti levha yüzeyinden toz formunda alınarak farklı sıcaklıklarda ısıl muamelelere tabi tutulmuş ve karakterize edilmiştir. Katalizörler çevre dostu koşullarda fotokatalitik olarak UVA ışını altında ve suda seçici gliserol ve 3-piridinmetanol yükseltgenmeleri için test edilmiştir.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Fotokataliz

Fotokataliz kısaca fotokimya ve katalizin bir kombinasyonudur. Katalizde enerji kaynağı olarak ısı gerekli iken, fotokatalizde ışık kullanılır. Katalizör bir tepkimenin aktivasyon enerjisini azaltarak reaksiyon hızını artırır (Fujishima vd. 2000). Fotokatalitik bir işlemde bir yarı iletkenin bant aralığına eşit veya daha büyük enerjiye sahip fotonların soğurulması, sırasıyla yarı iletkenin iletkenlik ve değerlik bandında elektron-boşluk (e^-/h^+) çiftini oluşturur (Şekil 2.1). Bu türler tekrar birleşerek ısıya dönüşür veya katalizör yüzeyine adsorplanan uygun türlerle yükseltgenme/indirgenme tepkimesine girer (Linsebigler vd. 1995). Yarı iletkenin değerlik bandında boşluklar (h^+) substrat moleküllerini oksitleyebilir veya hidroksil radikalleri oluşturmak için su molekülleri ile reaksiyona girebilir. İletkenlik bandı elektronları süperoksit iyonları oluşturmak için çözünmüş oksijen ile reaksiyona girer (Saravanan vd. 2017, Han vd. 2014).



Şekil 2.1 Fotokatalitik mekanizmanın şematik resmi (Saravanan vd. 2017).

2.2 Fotokatalizör

Fotokatalizör UV ve/veya görünür bölge ışığı ile etkinlik gösteren bir yarı iletken olarak tanımlanır. Gelecek vaat eden gelişmiş oksidasyon teknolojilerinden biri olan fotokataliz teknolojisi son 40 yıldır güneş panellerinde (fotovoltaik) ve zararlı moleküllerin bertarafında yaygın olarak kullanılmaktadır. Güçlü oksitleme yeteneği ve kimyasal ve biyolojik inertlik gibi çekici özelliklerinden dolayı sık kullanılan fotokatalizörler TiO_2 , SnO_2 , W_2O_3 , WO_3 , ZnO , $g-C_3N_4$ ve CdS 'dir olarak bilinir (Lai vd. 2018).

İdeal bir fotokatalizörün aşağıdaki özellikleri taşıması beklenir.

- ❖ Yüksek fotoaktiviteye sahip olmalı,
- ❖ Kimyasallardan etkilenmemeli,
- ❖ Görünür ışık veya yakın ultraviyole ışınları ile aktif hale geçebilmeli (ekonomik anlamda önemli),
- ❖ Fotokorozyona karşı dayanıklı olmalı,
- ❖ Ucuz olmalı,
- ❖ Kolay sentezlenebilmeli,
- ❖ Toksik olmamalı,
- ❖ Oldukça geniş yüzey alanına sahip olmalı.

Fotokataliz işlemi reaksiyon ortamı açısından homojen ve heterojen sistemler olarak sınıflandırılır. Homojen fotokataliz sistemlerinde reaksiyon tek fazda gerçekleşirken, heterojen fotokataliz sistemlerinde fotokatalizör yüzeyinde ve ara yüzeyde gerçekleşir (Mylonas ve Papaconstantinou 1994).

2.3 Fotokatalizör Olarak TiO_2

Bilinen en etkin ve ucuz fotokatalizör bir yarı iletken olan titanyum dioksittir. Titanya (TiO_2) tozları zararsız özelliği, düşük maliyeti ve kimyasal kararlılığından ötürü antik çağlardan beri pigment olarak kullanılmaktadır. 1972'de Fujishima ve Honda UV ışığı

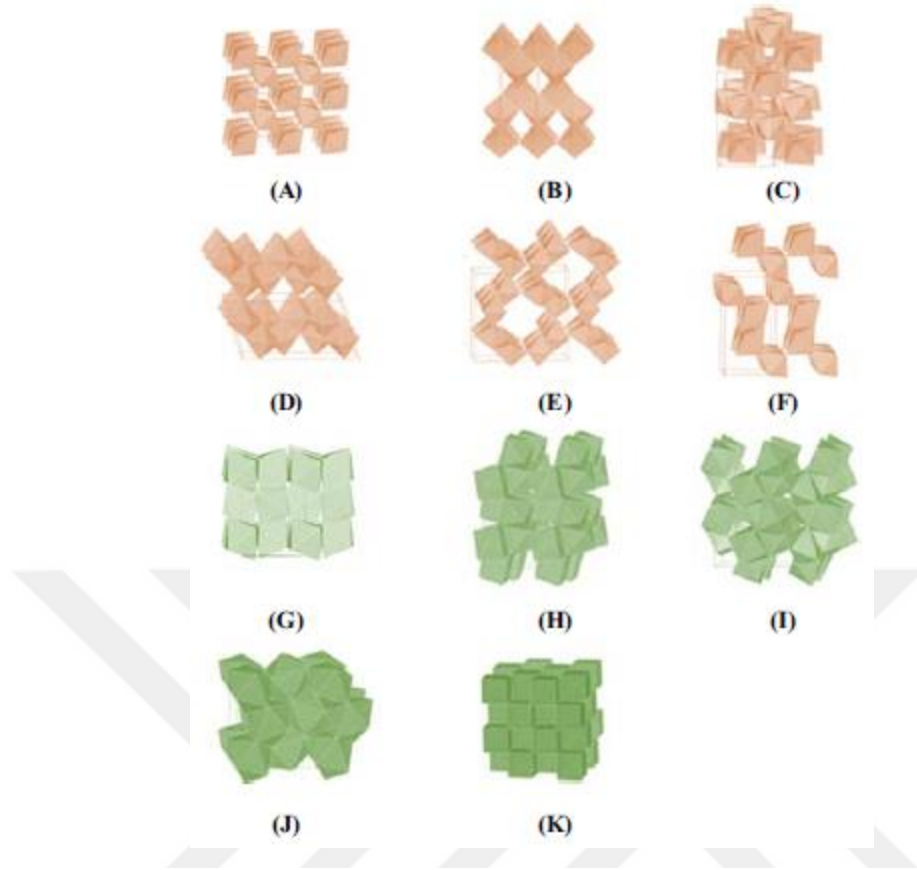
altında bir TiO_2 elektrot yardımıyla suyun hidrojen ve oksijene parçalanma olgusunu keşfetti (Fujishima ve Honda 1972). Bu olay (Honda-Fujishima etkisi) heterojen fotokatalizde yeni bir dönemin başlangıcı olarak kabul edilir. O zamanlardan beri TiO_2 'nin temel detaylarını anlama ve fotokatalitik verimliliğini artırma yolunda özellikle kimyacılar, fizikçiler ile malzeme, çevre ve kimya mühendisleri tarafından araştırmalar yapılmaktadır (Saravanan vd. 2017, Hashimoto vd. 2005).

Titanyum dioksit günlük hayatta kullanılan temel maddelerden bir tanesidir. TiO_2 beyaz renk verici pigment, gıda endüstrisinde ve kozmetik sanayide koruyucu, fotokatalitik anti bakteriyel maddeler, kendi kendini temizleyici (dış fayanslar, cam, alüminyum duvarlar ve PVC kumaş) ve buğu önleyici malzemeler (cam ürünleri, aynalar, gözlükler vb.) olarak geniş kullanım alanına sahiptir (Lai vd. 2018).

2.4 TiO_2 'nin Kristal Yapıları ve Fotokatalitik Aktivitesi

TiO_2 'nin rutil, anataz, brukit, $TiO_2(B)$, holandite benzeri $TiO_2(H)$, rasmsdelit benzeri $TiO_2(R)$, kolumbit benzeri $TiO_2(II)$, baddeleyit benzeri, $TiO_2(OI)$, kotunit benzeri $TiO_2(OII)$ ve florit benzeri kübik fazlar olmak üzere en az 11 kristal fazı mevcuttur (Parrino vd. 2021). Şekil 2.2'de TiO_2 'nin çeşitli kristal fazlarının yapıları verilmiştir. Bu fazların kararlılıkları boyutlarına bağlıdır. Yığın faz kararlılıkları rutil>brukit>anataz sırasında iken faz kararlılıkları nano ölçekli yapılarında değişebilir (Lai vd. 2018).

Anataz ve rutil formlarının kristal yapısı tetragonaldir. Anataz daha düşük sıcaklıklarda kararlı olan bir faz yapısı olup yüksek derecelerde ısıtma üzerine geri dönüşümü olmayan rutil fazına dönüşebilmektedir. Rutil ise yüksek sıcaklıklarda kararlı olan bir fazdır. Rutilin ergime sıcaklığı 1858 °C'dir. Genellikle sadece minerallerde bulunan brukitin kristal yapısı ortorombiktir (Fujishima vd. 1999).



Şekil 2.2 Polihedron modellerde TiO_2 'nin 11 fazı: (A) rutil, (B) anataz, (C) brukit, (D) $\text{TiO}_2(\text{B})$, (E) hollandit benzeri $\text{TiO}_2(\text{H})$, (F) ramsdelit benzeri $\text{TiO}_2(\text{R})$, (G) kolumbit benzeri $\text{TiO}_2(\text{II})$, (H) baddeleyit benzeri, (I) $\text{TiO}_2(\text{OI})$, (J) kotunit benzeri $\text{TiO}_2(\text{OII})$ ve (K) florit benzeri kübik fazlar (Parrino vd. 2021). Birim hücreler ince çizgiler ile gösterilmiştir.

Anataz ve rutil yapıları, her bir Ti^{4+} iyonunun 6 tane O^{2-} iyonu oktahedronu ile çevrelenen TiO_2 oktahedral zincirleriyle tanımlanabilirler. Bu iki faz arasındaki farklılık, oktahedronun distorsiyonunda yatmaktadır. Ortorombik distorsiyon gösteren rutil düzenli değildir. Diğer taraftan anataz rutile göre daha az distorsiyona uğramıştır (Parrino vd. 2021).

Anatazda, Ti-Ti mesafeleri rutile göre daha fazladır. Bununla birlikte anatazdaki Ti-O mesafeleri rutile göre daha kısadır. Bu farklılıklar anataz ve rutilin yoğunluklarına ve bant yapılarına yansımaktadır. Anatazın yoğunluğu $3,894 \text{ g/cm}^3$ iken rutilin yoğunluğu $4,250 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Anatazın yasak bant aralığı yaklaşık $3,2 \text{ eV}$ iken rutilin yasak bant aralığı yaklaşık $3,0 \text{ eV}$ 'tur (Fujishima vd. 2000, Ebru 2010). Genelde TiO_2 'in anataz

kristal formu diğer kristal formdaki fazlara göre daha yüksek fotokatalitik aktivite özelliğine sahiptir (Fujishima vd. 2000).

2.5 Nanotüp Yapılı TiO₂

Karbon nanotüplerin 1991 yılında Iijima tarafından keşfedilmesiyle nanotüp, nanotel, nanorod ve nanokemer gibi tek boyutlu (1D) nano yapılara yoğun bir ilgi başladı. TiO₂ yapılı nanotüpler yüksek yüzey alanı, güçlü iyon değiştirme yeteneği, etkin fotokatalitik aktiviteleri ve elektrokimyasal oksidasyon yöntemleriyle kolayca üretilebilmeleri nedeniyle ilgi çekicidir (Kowsari 2017, Cui vd. 2009).

2.6 Elektrokimyasal Anodizasyonla Nanotüp Yapılı TiO₂ Üretimi

Nanotüpler sol-jel, hidrotermal, mikrodalga ve anodik oksidasyon (elektrokimyasal anodizasyon olarak ta adlandırılır) teknikleri ile sentezlenebilir. Anodik oksidasyon tekniği kolay uygulanması ve düşük maliyeti nedeniyle en çok kullanılan tekniklerden biridir (Huang vd. 2015).

Anodizasyon metal yüzeyi metal okside dönüştüren elektrokimyasal bir işlemdir. Metal yüzeyinde metal oksit tüp dizileri veya gözenek dizileri uygun bir elektrolit ortamında anodizasyon işlemi ile elde edilebilir. Zwillig ve arkadaşları 1999'da titanyum üzerinde yaklaşık 500 nm boru uzunluğuna sahip kendi kendine organize edilmiş nanotüp yapılı TiO₂'leri ilk kez üretti (Roy vd. 2011). İlk nanotüp numuneleri titanyum levha yüzeyinde gerçekleştirildi. Ancak anodizasyon yaklaşımı titanyum ile sınırlı olmayıp, oldukça hizalı nanotüp veya nanogözenekli yapıları oluşturmak için çok çeşitli diğer geçiş metallerine veya alaşımlarına uygulanabilir (Roy vd. 2011).

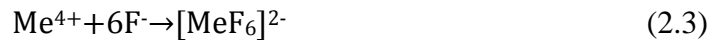
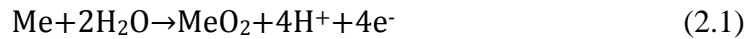
Ayrıca nanotüplerin uzunluğu ve çapı gibi bazı geometrik parametreleri kontrol etmek için anodizasyon parametreleri (uygulanan gerilim, elektrolit bileşimi ve derişimi ile anodizasyon süresi gibi) kolaylıkla değiştirilebilir. 2001 yılında Gong ve çalışma arkadaşları HF'nin sulu çözeltisinde Ti'un elektrokimyasal anodizasyonu ile oldukça

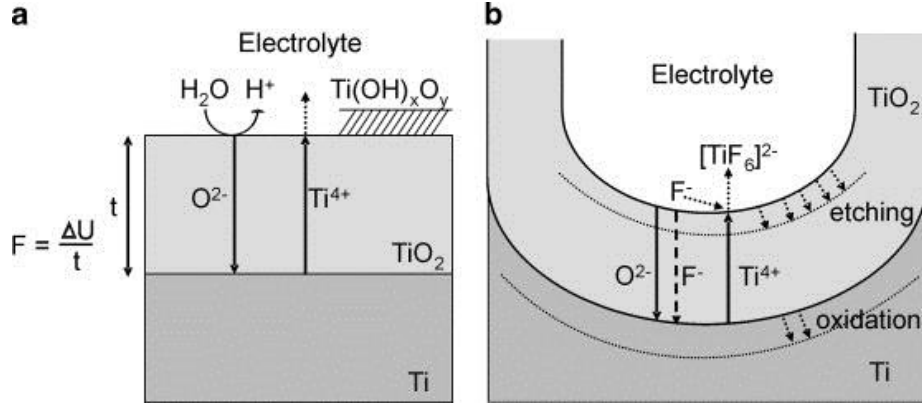
düzenli ve dikey yönlendirilmiş TiO₂ nanotüp dizilerini elde etmişlerdir (Gong vd. 2001).

2.7 Anodik Yükseltgenme ile TiO₂ Nanotüplerin Oluşum Mekanizması

TiO₂ nanotüplerin oluşumunda ilk olarak Ti levha ile O²⁻ veya OH⁻ iyonları ile etkileşimi nedeniyle TiO₂ tabakası oluşur. Daha sonra elektrik alanı ve florür iyonunun varlığı küçük çukurların ve nano gözeneklerin oluşumuna yol açar. Son olarak oluşan kendi kendine düzenlenmiş TiO₂ nanotüp dizileri optimum gözeneklerin sürekli büyümesine ve kimyasal çözünme duvarların açılmasına izin verir. Oluşan tüplerin çapı işlem için uygulanan gerilim ile belirlenir. Tüplerin aşındırılması (ve dolayısıyla tüplerin ulaşılabilir uzunluğu), metal oksidin belirli bir elektrolitteki florür aşındırmasına karşı kimyasal direncine bağlıdır. Ayrıca tüp büyümesi için oksijen kaynağı olan sistemdeki su gözenekleri tüplere ayırır ve yanak halkalarının oluşumundan sorumludur (Macak vd. 2007).

Yukarıdaki tariflere esasen metal yüzeylerinde nanotüplerin oluşumu, anodik oksit oluşumu (Eşitlik 2.1) ile sistemde bulunan florür iyonlarının oluşan MeO₂'lerle etkileşip [MeF₆]²⁻ kompleksleri oluşumu (Eşitlik 2.2) arasındaki rakabetin meydana gelmesiyle yönetilir (Macak vd. 2007). Oksit ve elektrolit arayüzeyinde katyonların doğrudan florür iyonlarıyla kompleksleşmesi de gerçekleşebilir (Eşitlik 2.3). Florürlerin yokluğunda ve varlığında Ti anodizasyonunun şematik gösterimi Şekil 2.3'te verilmiştir. Florürlerin yokluğunda Ti yüzeyindeki TiO₂'ler düz katmanlarla, florür varlığında ise tüp büyümesiyle sonuçlanır (Macak vd. 2007).





Şekil 2.3 (a) Florürlerin yokluğunda Ti anodizasyonunun şematik gösterimi (düz katmanlarla sonuçlanır) ve (b) florür varlığında (tüp büyümesiyle sonuçlanır) (Macak vd. 2007).

Anodizasyon sırasında iç arayüzde sürekli oksit büyümesi meydana gelir ve oksit tabakasının kimyasal çözünmesi aynı anda gerçekleşir. Sabit durum metal oksit arayüzündeki gözeneklerin büyüme oranı, dış arayüzdeki oksit filmin kalınlık azaltan çözünme hızı ile aynı olduğunda oluşur. Kararlı durum akım yoğunlukları oldukça yüksek olduğunda, bu nispeten yüksek hızla bile meydana gelir (Taveira vd. 2005).

TiO₂'nin kimyasal çözünmesi tüm tüp uzunluğu boyunca meydana gelir, bu nedenle uzun süreli tüplerin morfolojide giderek daha fazla v-şekilli hale gelir, yani tüplerin üst kısımları diplerine göre önemli ölçüde daha ince duvarlara sahiptir (Yasuda vd. 2007).

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 Ti Levhaların Hazırlanması

Ti levhalar üzerinde nanotüp yapıda TiO_2 oluşturmak üzere hazır hale getirildi (Özcan vd. 2018). 1 mm kalınlığındaki Ti levhalar 5,0 cm x 8,0 cm boyutunda olacak şekilde giyotinle kesildi. Levhaların yüzeyini pürüzsüzleştirmek için sırasıyla 800, 1000, 1200 ve 1500 dereceli zımpara kağıtları ile zımparalandı ve ardından aseton, etanol ve saf su içinde 10 dakika boyunca ultrasonik banyoda temizlendi. Sonra Ti levhalar 30 saniye boyunca %4 HF, %31 HNO_3 ve %65 su içeren bir çözelti ortamında kimyasal olarak temizlendi. Daha sonra Ti levhalar tekrar 10 dakika su içinde ultrasonik banyoda temizlenerek oda sıcaklığında kurutuldu.

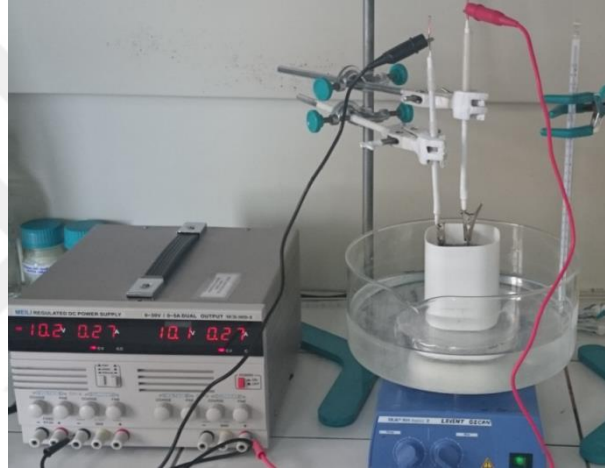
3.2 Nanotüp Yapısında TiO_2 Katalizörlerinin Hazırlanması

Ti levha yüzeyinde nanoyapılı TiO_2 'leri oluşturmak için anodik yükseltgenme işleminin uygulandığı iki elektrotlu sistem Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Anodik yükseltgenmenin gerçekleştirileceği çözelti, hacimce %2 su, %98 etilen glikol (EG) içeren çözeltide NH_4F 'ün kütlece %0,3'ünün çözündürülmesi ile hazırlandı (Özcan vd. 2018). Hazırlanan bu elektrolit çözelti içinde elektrotlara belirli bir sabit gerilim (50-60 V) belli bir süreyle (3 veya 5 saat) uygulanarak anodik yükseltgenme gerçekleştirildi ve saf su ile yıkandı. Ardından saf su içeren bir behere alındı ve ultrasonik banyoya tabi tutularak, nanotüp yapıdaki TiO_2 'lerin kırılarak levhadan ayrılması sağlandı (Ali ve Hannula 2017, Ali vd. 2018, Yang vd. 2019). Bu işlem defalarca uygulanarak yeterli miktarda TiO_2 nanoparçacıkları elde edildi. Elde edilen TiO_2 nanoparçacıklarının kristalinitesi düşüktür. Farklı kristaliniteye katalizörler elde etmek için kısımlara ayrılan TiO_2 katalizör farklı sıcaklıklarda (100-700 °C'de) bir kül fırınında 3 saat süreyle (Protherm, PLF-110/10 model) (sıcaklık artış oranı: 3 °C/dak) hava atmosferinde tutuldu.

Elde edilen katalizörler NT-xV-ysa-z şeklinde adlandırılmıştır. Burada NT: nanotüp, x: anodik yükseltgenme ile katalizör hazırlanırken uygulanan gerilim değeri, y: gerilimin

uygulandığı süre (saat) ve z: anodun yakılma sıcaklığıdır. Örnek olarak NT-60V-3sa-250 katalizörü nanotüp yapıda TiO_2 olup, 3 saat süre için 60 V gerilimde hazırlanıp ultrasonikte titanyum levhadan ayrılarak toz şeklinde elde edilip 250 °C’de yakılmıştır. Yakılmadan denenen katalizörler ise oda sıcaklığında (yaklaşık 25 °C) hazırlandığı için NT-xV-ysa-25 şeklinde adlandırılmıştır.

Anodik yükseltgenme ile üretilen bütün nanoyapılı fotoanotların üretiminde uygulanan gerilim değerine 0,0 V gerilimden itibaren saniyede ~0,2 V’luk artış yapılarak ulaşılmıştır.



Şekil 3.1 Ti levha yüzeyinde nanoyapılı TiO_2 'leri oluşturmak için anodik yükseltgenme işleminin uygulandığı iki elektrotlu sistem.

3.3 Laboratuvar Sentezi Rutil TiO_2 Katalizörünün Hazırlanması

Laboratuvar sentezi TiO_2 fotokatalizörün hazırlanmasında 1 L hacmindeki ağzı kapanabilen ve çalışılan koşullardaki ısıya ve basınca dayanıklı Pyrex şişe kullanılmıştır. TiO_2 kaynağı olarak $TiCl_4$, suya göre hacimce 1:50 ($TiCl_4:H_2O$) oranında olacak şekilde hazırlanmıştır. Bu amaçla çeker ocak içinde ve buz banyosundaki 1 L saf su içeren Pyrex şişeye 20 mL derişik $TiCl_4$ (%98) damla damla eklenmiştir (Yurdakal vd. 2008). Ardından şişenin ağzı kapatılmış ve birkaç kez çalkalanarak beklemeye alınmıştır. TiO_2 oluşumu tamamlandıktan sonra şişedeki sulu kısım dekantasyonla ayrılmıştır. TiO_2 ise bir polimerik membrana alınarak, saf su dolu bir behere yerleştirilmiş, nötral pH değerine ulaşıncaya dek beherin suyu birçok kez

değiştirilmiştir. Sonra membrandan çıkarılan TiO₂, bir kristalizatöre alınarak oda sıcaklığında kurutulmuştur. Katalizör, "HPR" olarak adlandırılmıştır; burada HP "laboratuvar sentezi" ve "R" ise "rutil" fazını belirtir. Bu katalizörün bir kısmı 700 °C'de yakılmıştır (HPR-700).

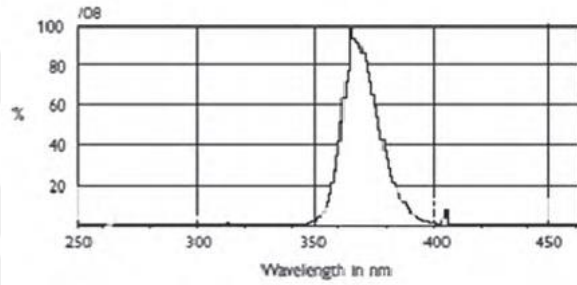
3.4 Fotokatalitik Deney Sistemi

UVA ışığı altında gerçekleştirilen deneyler için bir 250 mL'lik Pyrex beher fotoreaktör olarak kullanılmıştır (Şekil 3.2). Süspansiyona ulaşan UVA ışınları 365 nm'de ışın yayan 4 adet floresan lamba (Philips, 8W) ile sağlanmıştır. Lambanın spektrumu Şekil 3.3'de gösterilmiştir. Bu lambaların süspansiyonuna olan uzaklığı 6,8 cm olup, lambalar birbirine paralel konumdadır. Süspansiyonlara ulaşan radyasyon enerjisinin ortalama değeri bir radyometre (Delta Ohm, DO9721) kullanılarak belirlenmiştir. Bu değer 315-400 nm aralığında $21 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 'dir.

Gliserol için substrat başlangıç derişimi için 2 veya 10 mM, 3-piridinmetanol için 0,50 mM'dır. Kullanılan katalizör miktarı $0,20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 'dir. Fotokatalitik deneyler reaksiyon boyunca sürekli manyetik olarak 500 rpm karıştırma hızında karıştırılmış ve tüm deneyler pH 7'de gerçekleştirilmiştir. Lambalar açılmadan önce termodinamik ve adsorpsiyon-desorpsiyon dengesine ulaşmak için süspansiyon 30 dakika boyunca karanlıkta karıştırılmıştır. Fotoaktivite deneyleri oda sıcaklığında (yaklaşık 25 °C) gerçekleştirilmiştir. Sulu süspansiyon oksijen ihtiyacını temas halinde olduğu atmosferden karşılar. Belirli zaman aralıklarında alınan numuneler HPLC ve TOC ile analiz edilmeden önce hidrofilik bir membran (0,45 µm, HA, Millipore) ile filtre edilmiştir.



Şekil 3.2 Fotokatalitik deney sistemi ve bu sistemde kullanılan lambaların resimleri.



Şekil 3.3 UVA floresan lambasının (Philips, 8W) spektrumu.

3.5 Karakterizasyon Deneyleri

Üretilen nanotüp yapıda TiO_2 nanoparçacıkları XRD ve SEM teknikleri ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin morfolojik özelliklerinin belirlenmesi için SEM analizi, kristal faz(lar)ı ve birincil parçacık boyutunun belirlenmesi için XRD analizi yapılmıştır.

Toz halindeki TiO_2 numunelerinin X-Işını Kırınımı (XRD) analizleri, $\text{Cu K}\alpha$ radyasyonu ile Bruker D8 Advance difraktometre ile $1,281^\circ/\text{dak}$ 2θ tarama hızında yapılmıştır.

TiO_2 katalizörlerinin Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) görüntüleri bir FEI (NanoSEM 650 model, FEI Company) mikroskobu ile elde edilmiştir. Analizden önce stap üzerine alınan toz TiO_2 'ler ince bir altın filmi ile kaplanmıştır.

3.6 Analitik Teknikler

Gliserol ve 3-piridinmetanol ile yapılan fotokatalitik deney sırasında deney sisteminden belirli zamanlarda alınan numunelerin kalitatif ve kantitatif analizleri Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC, Shimadzu marka) ile yapılmıştır. Bunun için ardışık iki C-18 kolon kullanılmış (sırasıyla Phenomenex ve Synchronis) ve kolon sıcaklığı da 30 °C'de tutulmuştur. Analiz edilen substrat ve ara ürünlerinin alıkonma zamanları ve bileşiklerin UVA spektrumları bilinen standartlarla (Sigma-Aldrich, saflık $\geq 98\%$) kıyaslanarak yapılmıştır. Gliserol ve ara ürünleri için hareketli faz sülfürik asitin 5 mM'lık sulu çözeltisi ve akış hızı ise $0,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{dak}^{-1}$ 'dir. 3-Piridinmetanol ve ara ürünleri için ise hareketli faz % 40 metanol ve % 60 deiyonize su olup akış hızı $0,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{dak}^{-1}$ 'dir.

Gliserol ve yükseltgenme ürünlerinin HPLC kromatogramlarında alıkonma zamanları gliserol, 1,3-dihidroksi aseton, gliseraldehit ve formik asit için sırasıyla yaklaşık 20,50, 20,91, 18,76 ve 23,18 dakikalardır. Gliserol, 1,3-dihidroksiaseton, gliseraldehit ve formik asit moleküllerinin HPLC'de analizleri için dikkate alınan dalga boyları sırasıyla 190, 272, 292 ve 210 nm'dir.

3-Piridinmetanol ve yükseltgenme ürünlerinin HPLC kromatogramlarında alıkonma zamanları 3-piridinmetanol, 3-piridinmetanol ve vitamin B₃ için sırasıyla yaklaşık 41,6, 43,2 ve 21. dakikalardır. Bu moleküllerinin HPLC'de analizleri için dikkate alınan dalga boyları sırasıyla 260, 265 ve 263 nm'dir.

Toplam Organik Karbon analizleri bir Shimadzu marka TOC (TOC-LCPN model) cihazı ile çalışılan substratların yükseltgenmesi sırasında mineralize olan karbondioksit miktarını belirlemek için yapılmıştır. Ürünlerin oluşum seçiciliği (%) ve substrat dönüşümü (%) aşağıda formülize edilmiştir:

$$\% \text{ Seçicilik} = \frac{(\text{Oluşan ürün miktarı, mmol})}{(\text{Reaksiyona giren substrat miktarı, mmol})} \times 100$$
$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{(\text{Reaksiyona giren substrat miktarı, mmol})}{(\text{Başlangıçtaki substrat miktarı, mmol})} \times 100$$

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

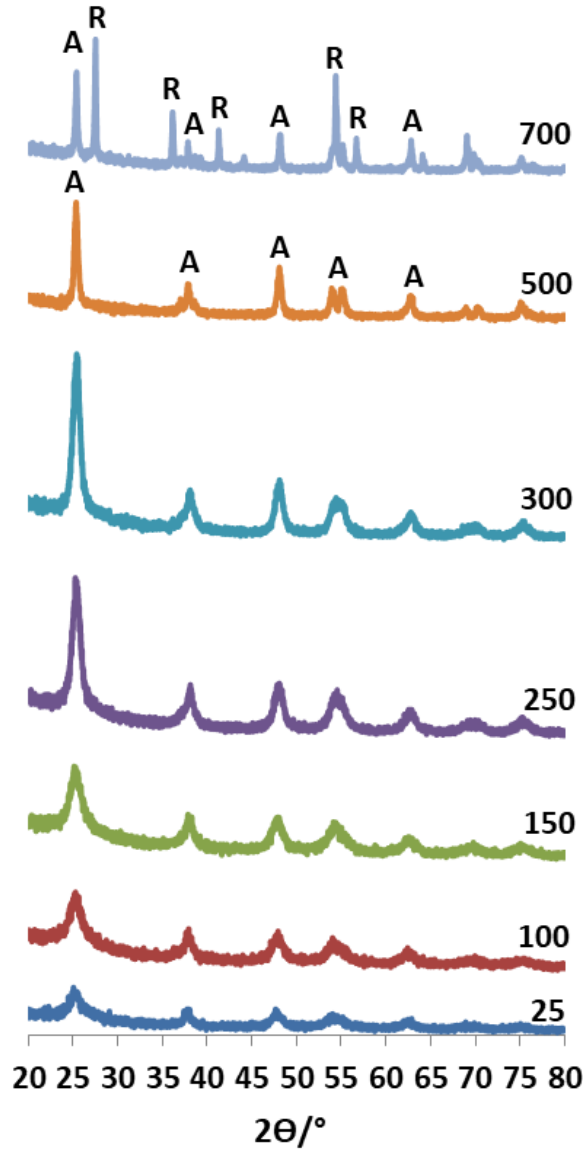
4.1 Fotokatalizörlerin Karakterizasyonu

Şekil 4.1-4.3 Ti levha yüzeyinde anodik yükseltgenme yöntemiyle oluşturulan (NT-60V-5sa-25; NT-60V-3sa-25 ve NT-50V-3sa-25) ve bu TiO₂'lerin farklı sıcaklıklarda yakılan (700 °C'ye kadar) kısımlarının XRD'lerini göstermektedir. $2\Theta = 27,5^\circ, 36,5^\circ, 41,0^\circ, 54,1^\circ$ ve $56,5^\circ$ 'deki pik değerleri rutil faza, $2\Theta = 25,58^\circ, 38,08^\circ, 48,08^\circ$ ve $54,58^\circ$ 'deki pik değerleri ise anataz faza aittir (Yurdakal vd. 2012). Yakılmamış TiO₂'lerin kristalinitesi düşük olup (amorf içeriği yüksek) az miktarda anataz faz içeriğine sahiptir. Her üç çeşit malzeme için 500 °C'ye kadar yakma sıcaklığı arttıkça anataz faza ait piklerin şiddeti ve keskinliği de artmakta, yani kristaliniteleri de artmaktadır. 700 °C'de ise rutil faza ait keskin bir pik de oluşmuştur. 500 °C'deki XRD ile kıyaslırsak, 700 °C'de anataz faza ait pik şiddeti azalmış, yani anataz ve amorf fazlardan rutil faza dönüşüm gerçekleşmiştir.

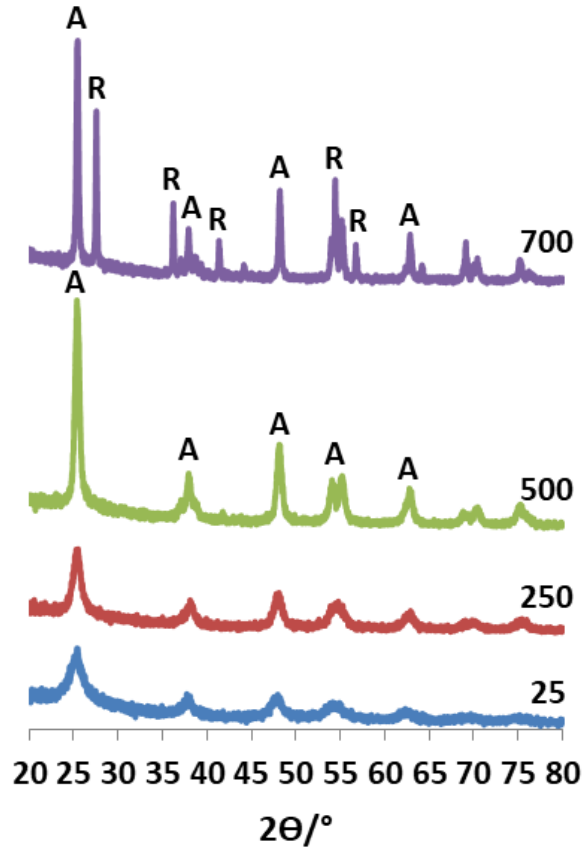
Şekil 4.4. ticari TiO₂ (Merck ve Degussa P25) katalizörlerinin ve daha önce geliştirdiğimiz laboratuvar sentezi TiO₂ (HPR) ile onun 700 °C'de yakılmış halinin (HPR-700) XRD'leri verilmiştir. Nanotüp yapısında olmayan bu katalizörler toz formunda olup geliştirilen katalizörlerin kıyaslanması amacıyla kullanılmıştır. Merck TiO₂ katalizörü tamamen anataz fazda iken, Degussa P25 anataz ve rutil fazlarındadır (yaklaşık %82 A, %18 R). HPR kısmen kristallenmiş amorf karakterde ve sadece rutil fazındadır. Buna karşın HPR-700 kristalin yapıdadır ve yine sadece rutil faza sahiptir.

Tablo 4.1'de TiO₂ numunelerin fazları, herbir fazın yüzdesi, Scherrer denkleminde hesaplanan her bir fazın birincil parçacık boyutu değerleri verilmiştir. Katalizörlerin yakma sıcaklığı arttıkça parçacıkların sinterlenmeleri sebebiyle birincil parçacık boyutları artmıştır. NT-60V-5sa numuneleri incelendiğinde birincil parçacık boyutunun 300 °C'ye kadar çok az artmasına karşın 500 °C ve özellikle 700 °C'de ciddi artış göstermiştir. Öyle ki bu değer 300 °C'de sadece 10 nm iken, 500 ve 700 °C'de sırasıyla 18 ve 34 nm'dir. 700 °C'de yakılan her üç çeşit numune için de hem anataz hem de rutil fazları oluşmuştur. Bu numunelerin anataz ve rutil yüzdeleri farklılık göstermiştir. NT-

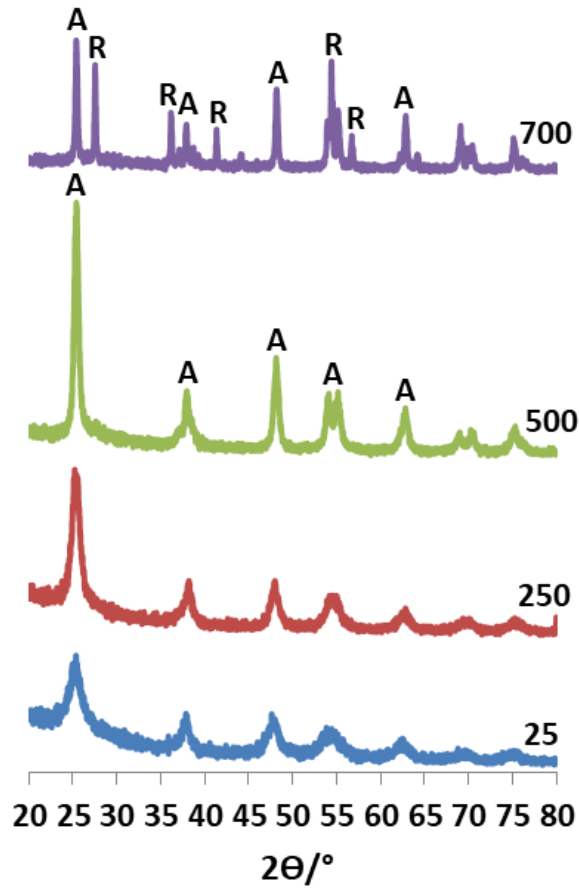
60V-5sa-700'de rutil faz baskınken, diğerlerinde (özellikle NT-60V-3sa-700) anataz faz baskındır. Bu her üç numunenin anataz fazına ait birincil parçacık boyutu yaklaşık 33 nm iken, rutil fazına ait olanı ise yaklaşık 52 nm'dir. Dünyanın en yaygın ticari katalizörü olan Degussa P25'te ise her iki faza ait birincil parçacık boyutu değerleri birbirine yakın olup yaklaşık 20 nm'dir.



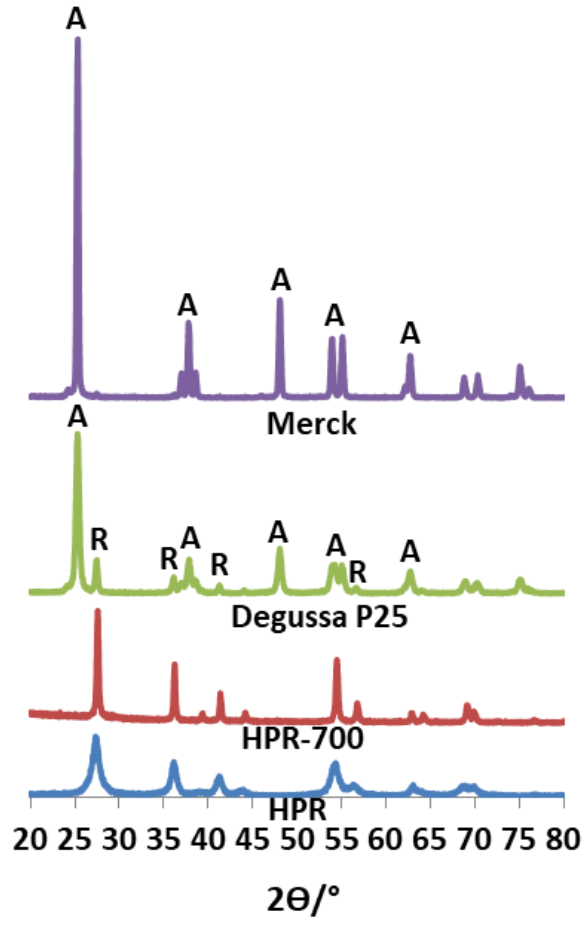
Şekil 4.1 Farklı sıcaklıklarda yakılan NT-60V-5sa numunelerin XRD kırınımları. Yakma sıcaklıkları şekil üzerinde belirtilmiştir.



Şekil 4.2 Farklı sıcaklıklarda yakılan NT-60V-3sa numunelerin XRD kırınımaları. Yakma sıcaklıkları şekil üzerinde belirtilmiştir.



Şekil 4.3 Farklı sıcaklıklarda yakılan NT-50V-3sa numunelerin XRD kırınımaları. Yakma sıcaklıkları şekil üzerinde belirtilmiştir.



Şekil 4.4 Merck, Degussa P25, HPR-700 ve HPR katalizörlerinin XRD kırınımları.

Tablo 4.1 Katalizörlerin fazları, faz yüzdeleri ve birincil parçacık boyutları.

Katalizör	Faz	Anataz birincil parçacık boyutu (nm) $2\Theta=25^\circ$ için	Rutil birincil parçacık boyutu (nm) $2\Theta=27,5^\circ$ için
NT-60V-5sa-25	A	7,56	
NT-60V-5sa-100	A	6,55	
NT-60V-5sa-150	A	6,35	
NT-60V-5sa-250	A	8,80	
NT-60V-5sa-300	A	10,1	
NT-60V-5sa-500	A	18,4	
NT-60V-5sa-700	A (%41) R (%59)	33,8	49,9
NT-60V-3sa-25	A	6,68	
NT-60V-3sa-250	A	9,8	
NT-60V-3sa-500	A	15,6	
NT-60V-3sa-700	A (%83) R (%17)	32,5	56,3
NT-50V-3sa-25	A	7,39	
NT-50V-3sa-250	A	8,99	
NT-50V-3sa-500	A	16,0	
NT-50V-3sa-700	A (%53) R (%47)	32,1	52,2
HPR	R	10,8	
HPR-700	R	34,5	
Degussa P25	A (%82) R (%18)	20,3	17,9
Merck	A		

4.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Bu kısımda Ti yüzeyinde anodik yükseltgenme yöntemiyle farklı gerilim değerlerinde ve bu gerilim değerinin farklı sürelerde kullanılmasıyla nanotüp yapılı TiO_2 'lerin SEM görüntüleri verilmiş ve tartışılmıştır. Yeterli miktarda katalizör elde etmek için anodik yükseltgenme yöntemi ile birçok kez Ti yüzeyinde TiO_2 yapıları oluşturuldu ve ultrasonik işlemle yüzeyden alındı. Aynı yüzey birçok kez bu işlem için kullanıldı. Dolayısıyla elde edilen nanoparçacıklar özdeş olmayıp bir dağılım gösterir.

Şekil 4.5 NT-60V-5sa-25 nanoparçacıklarının farklı büyütme oranlarından çekilen SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 4.5a,b genel parçacık dağılımlarına aittir. Parçacıklar heterojen bir dağılım göstermekte olup birkaç mikrondan 400 μm boyutuna kadar TiO_2 parçacıklara sahiptir. Ama çoğunluk 50 ile 100 μm arasındadır. Şekil 4.5c

nanomalzemenin üst kısmından alınan (Ti yüzeyinde oluşturulduğunda üstte olan kısmı) SEM görüntüleridir. Bu resimler yapının gözenekli olduğunu ve nanotüp yapısında olduğunu gösterir. Ancak yüzeyde ağzı kapalı olan nanotüp yapıları da mevcuttur. Şekil 4.5d,e NT-60V-5sa-25 malzemesinin yan kesit görüntüleridir. Bu görüntülerden TiO₂ nanotüp çapı 100-150 nm arasındadır. Şekil 4.5e'deki resme göre nanotüp uzunluğu yaklaşık 8 µm'dir. Şekil 4.5f'de ise hem yan kesit hem de Ti levhadan kopan parçanın dipten çekilmiş görüntüsüdür.

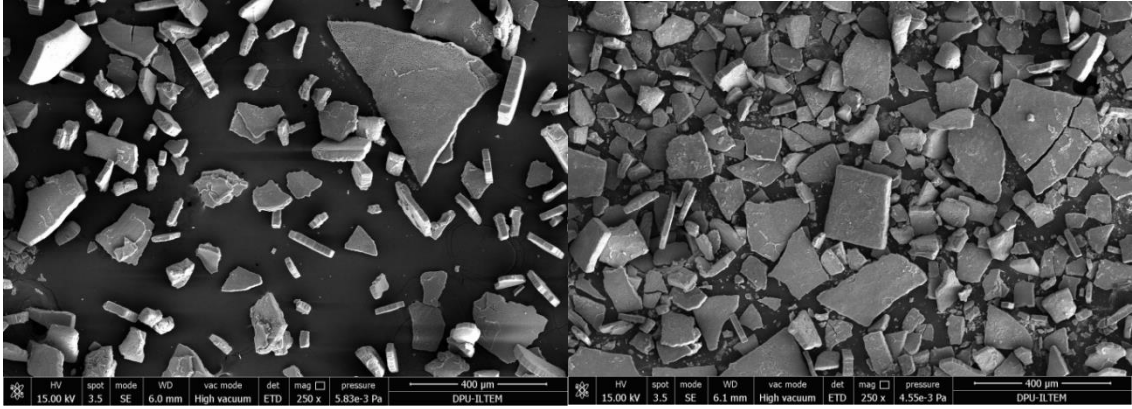
Şekil 4.6 ise NT-60V-5sa-25 nanoparçacıklarının havanda iyice ezilerek elde edilen SEM resimleridir. Şekil 4.6a,b'de görüldüğü gibi parçacık boyutu oldukça düşmüştür. Yer yer büyük parçalar yer alsada çoğunluk nm boyutundadır. Ezilme işlemine rağmen malzemenin gözenekli yapısı bozulmamıştır (Şekil 4.6c). Şekil 4.6d ise yan kesit görüntüsüdür.

Şekil 4.7 aynı malzemenin (NT-60V-5sa) 250 °C'de hava ortamında yakılmış halinin (NT-60V-5sa-250) SEM görüntüleridir. Şekil 4.7a,b malzemenin üstten alınmış görüntüleri olup nanotüp yapısı belirgindir. Şekil 4.7d,e ise içi dolu nanotüp (nanotel) görüntüleridir. Şekil 4.7e'deki resimde ise bir kısım nanotel yapılarının birbirinden ayrıldığı görülmektedir. Şekil 4.7d,e de gösterilen nanotelin çapları yaklaşık 60-90 nm arasındadır. Bu SEM görüntülerinden, nanotüp yapısı ile birlikte bir miktar nanotel yapılarının da oluştuğu belirlenmiştir. Bu nanotel yapılarının bir kısmının birbirinden ayrılması da malzemenin etkin yüzey alanını artırmaktadır. Şekil 4.7f bu malzemenin yan kesit görüntüsüdür ve buradaki nanoyapının kesit kalınlığı yaklaşık 18 µm'dir. Şekil 4.7c ise muhtemelen malzemenin üst kısmının görüntüsüdür. Buradaki kabuk gibi tabakanın bir kısmı kopmuş ve görünen yapıdaki silindirik çubuklar belirgindir. Bu silindirik çubukların delikleri küçüktür.

Şekil 4.8 NT-60V-5sa-500'e ait SEM görüntüleridir. Şekil 4.8a malzemenin üst kısmının görüntüleridir. Bu nanotüplerin boşluk kısımlarının çapı küçüktür. Şekil 4.8d malzemenin yan kesit görüntüsüdür. Şekil 4.8c'de birbirinden ayrılmış nanoyapılar ile Şekil 4.8b,d kristallenmiş (bu malzeme 500 °C'de yakıldı) nanoçubuklar görülmektedir. Bu nanoyapıların çapı 60-80 nm arasındadır.

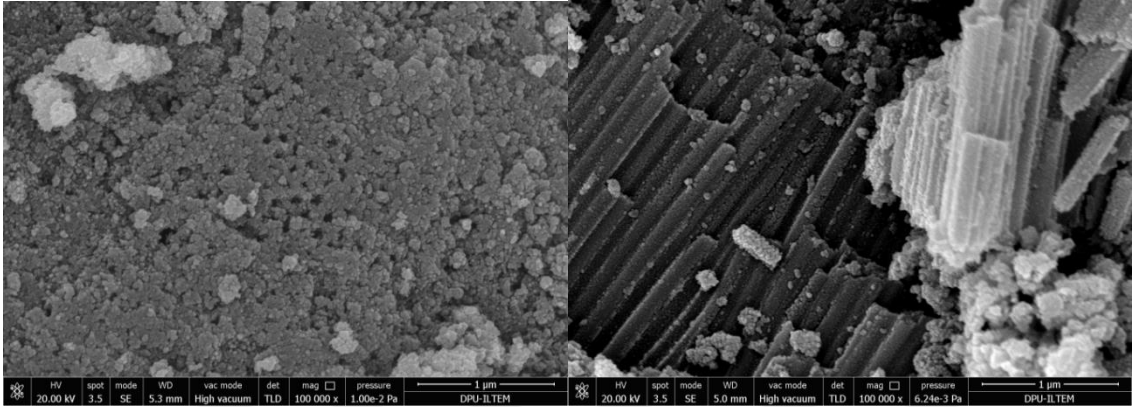
Şekil 4.9 NT-60V-5sa-700'e ait SEM resimleridir. Şekil 4.9a,b malzemenin üst kısmının görüntüleri olup malzememizdeki nanotüp yapıları belirgindir. Bu malzeme 700 °C'de yakıldığı için kristalinitesi oldukça yüksektir. Bu yüzden Şekil 4.9c'de sinterleşme görülmektedir. Şekil 4.9d ise NT-60V-5sa-700'ün yan kesit görüntüsüdür.





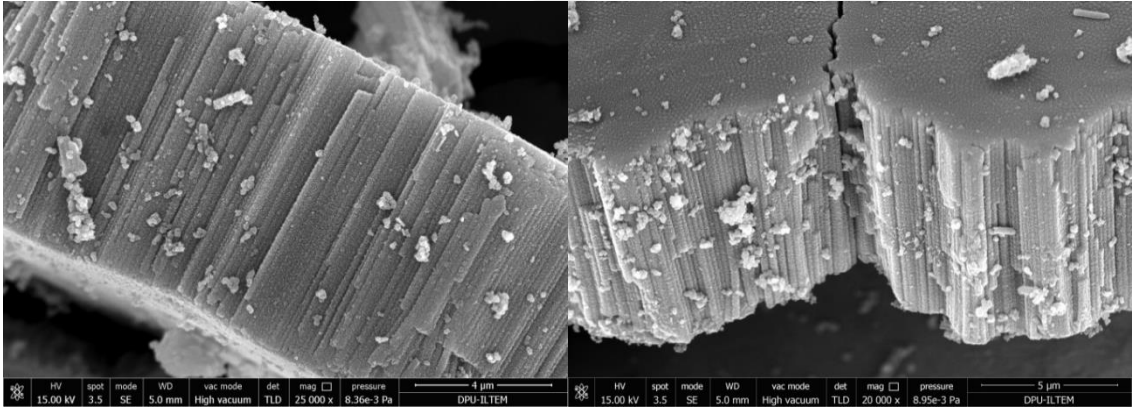
(a)

(b)



(c)

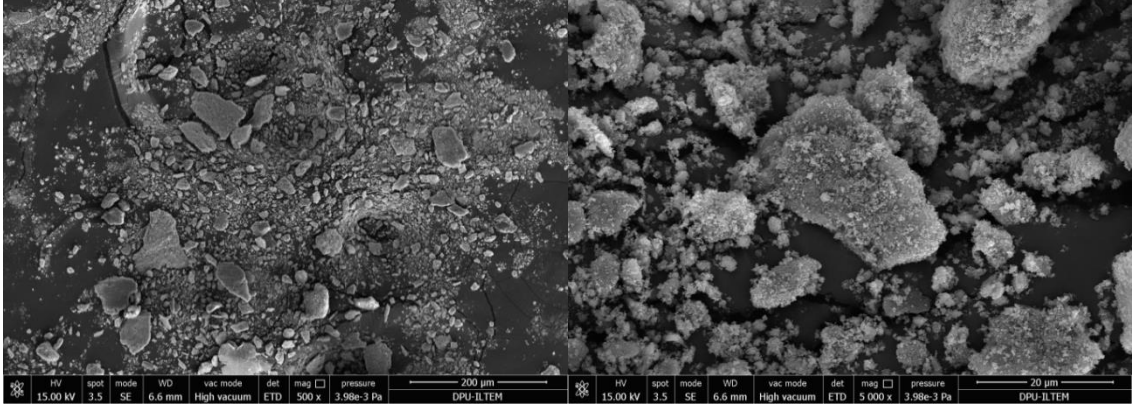
(d)



(e)

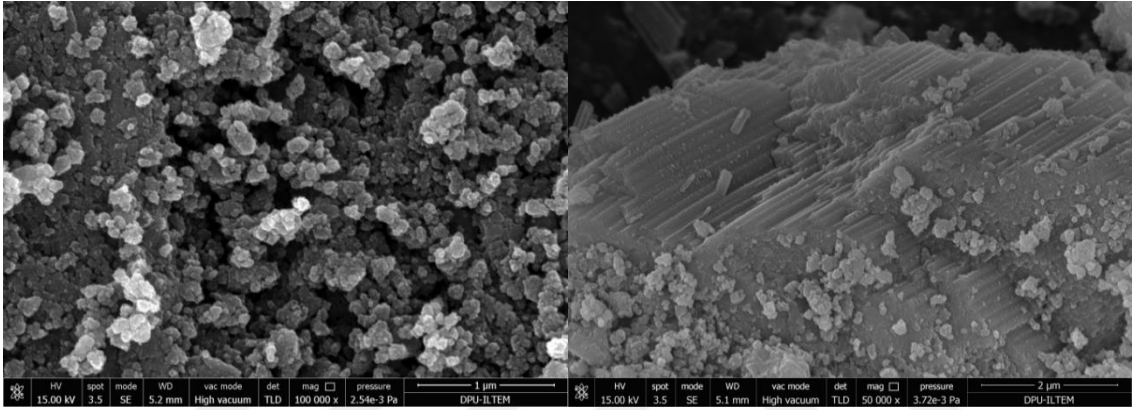
(f)

Şekil 4.5 NT-60V-5sa-25 katalizörünün SEM görüntüleri.



(a)

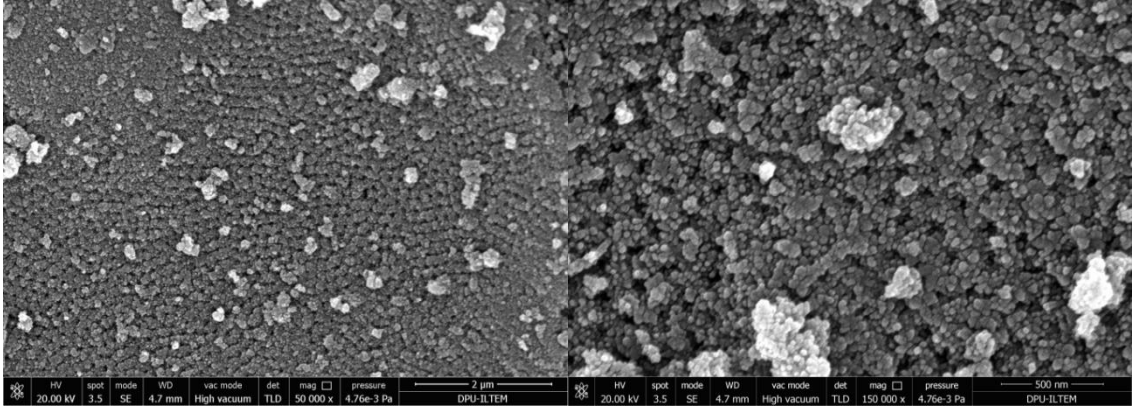
(b)



(c)

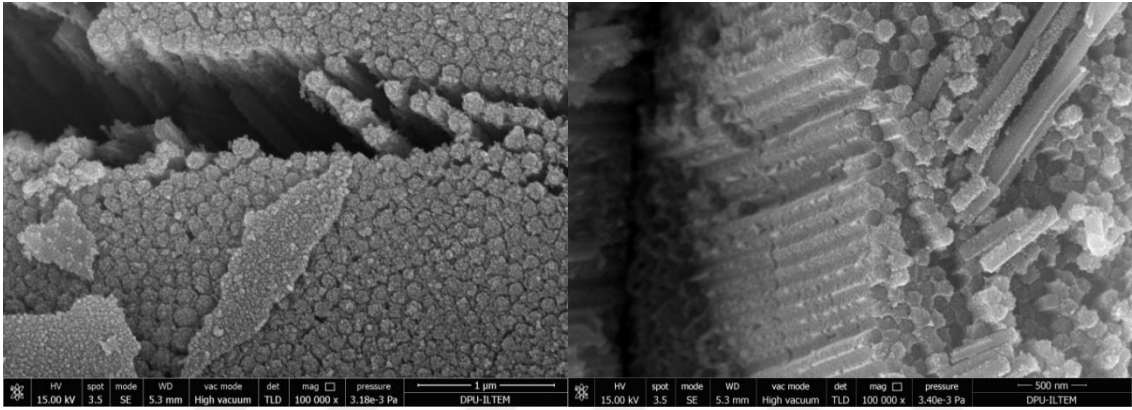
(d)

Şekil 4.6 Havanda ezilen NT-60V-5sa-25 katalizörünün SEM görüntüleri.



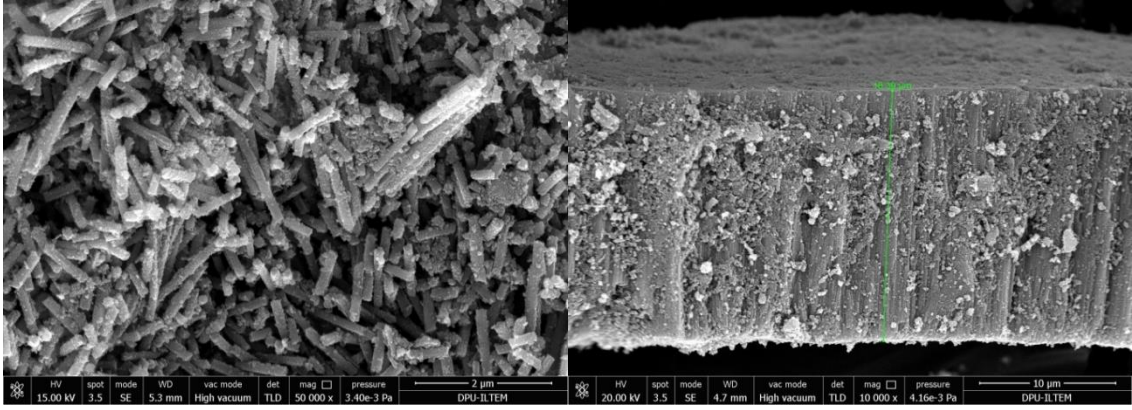
(a)

(b)



(c)

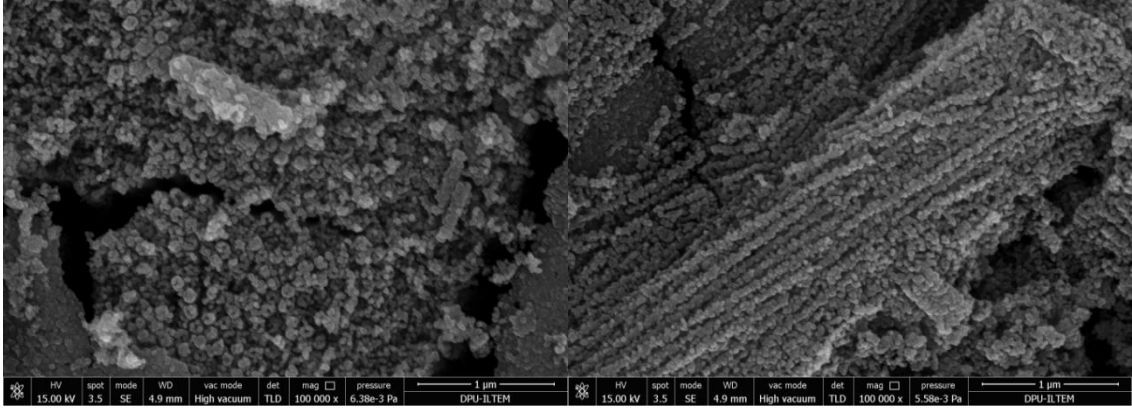
(d)



(e)

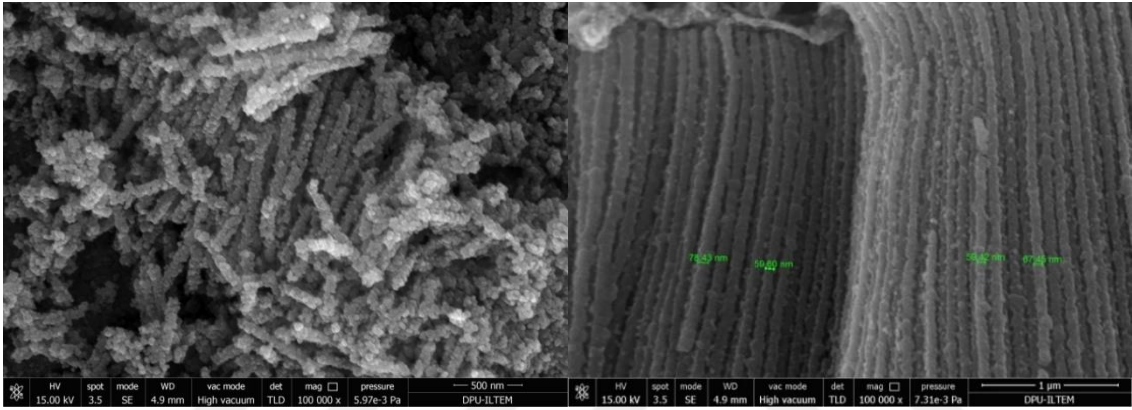
(f)

Şekil 4.7 NT-60V-5sa-250 katalizörünün SEM görüntüleri.



(a)

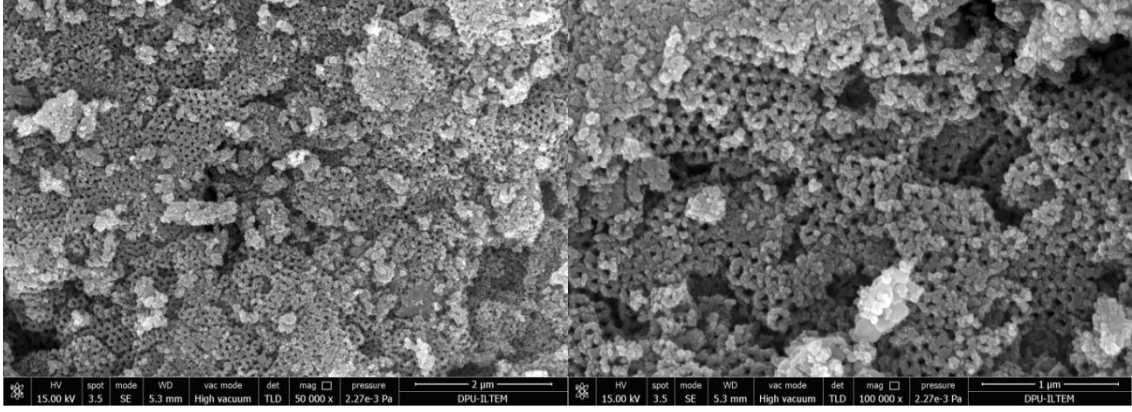
(b)



(c)

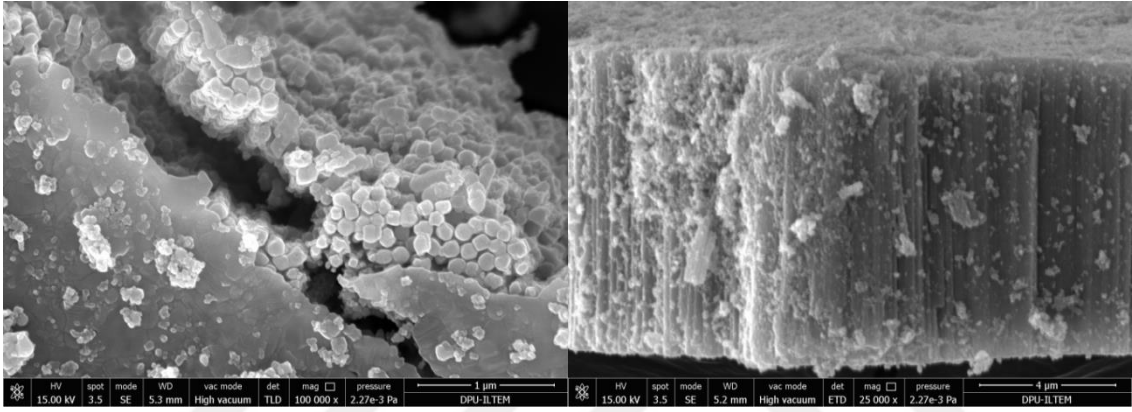
(d)

Şekil 4.8 NT-60V-5sa-500 katalizörünün SEM görüntüleri.



(a)

(b)



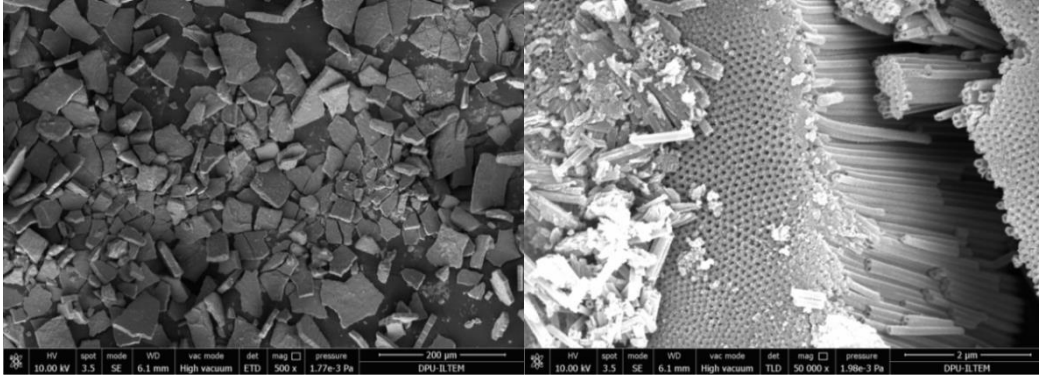
(c)

(d)

Şekil 4.9 NT-60V-5sa-700 katalizörünün SEM görüntüleri.

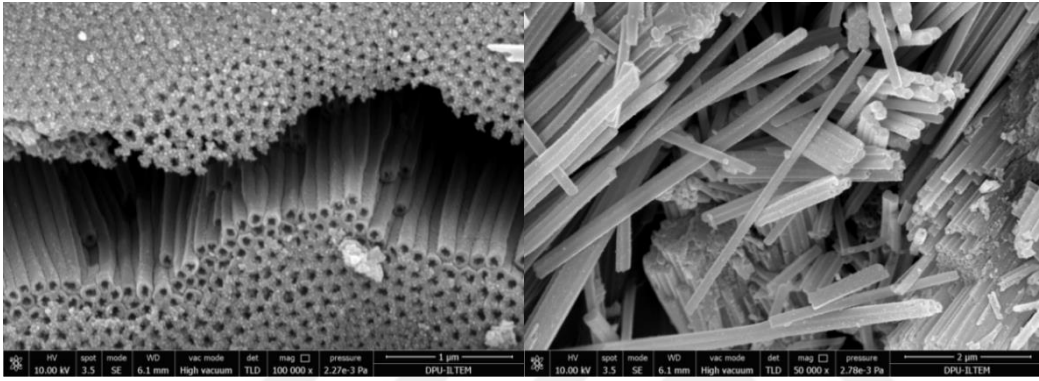
Şekil 4.10 NT-50V-3sa-25 nanomalzemesine ait SEM görüntülerini vermektedir. Şekil 4.10a genel parçacık dağılımını 500x büyütme oranında göstermektedir. Bu katalizör NT-60V-3sa malzemesinden daha küçük parçacıklara sahiptir (yaklaşık 100 μm 'e kadar). Şekil 4.10e malzemenin arakesit görüntüsündeki kırılmış nanotüp yapılarını göstermektedir. Şekil 4.10b,c malzemenin üst kısmından alınan görüntülerdir ve bu görüntülerden düzgün ve homojen dağılımlı nanotüp yapıları belirgindir. Şekil 4.10f malzemenin alt kısmının resmidir. Yan kesit görüntüsüne göre nanotüplerin uzunluğu yaklaşık 9 μm 'dir (Şekil 4.10g). Yer yer de nanotüpler tekli veya birkaçı bir arada olmak üzere ana yapıdan düzgün bir şekilde ayrılmışlardır (Şekil 4.10d). Bu nanotüplerin çapı 140-160 nm'dir.





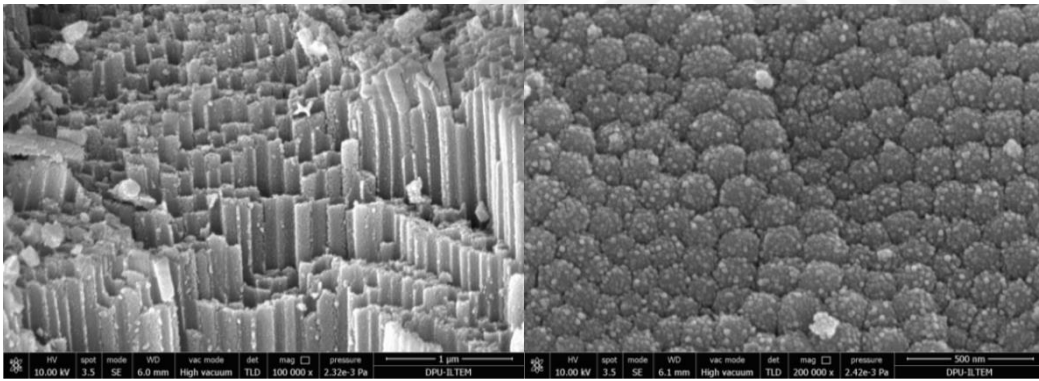
(a)

(b)



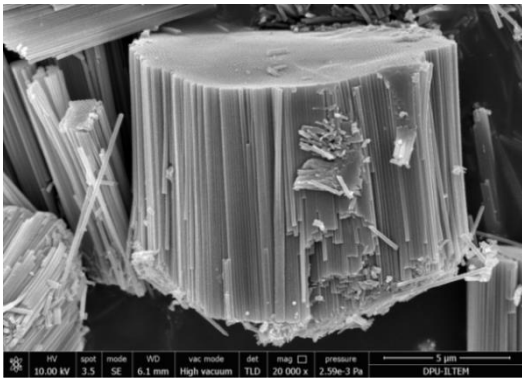
(c)

(d)



(e)

(f)



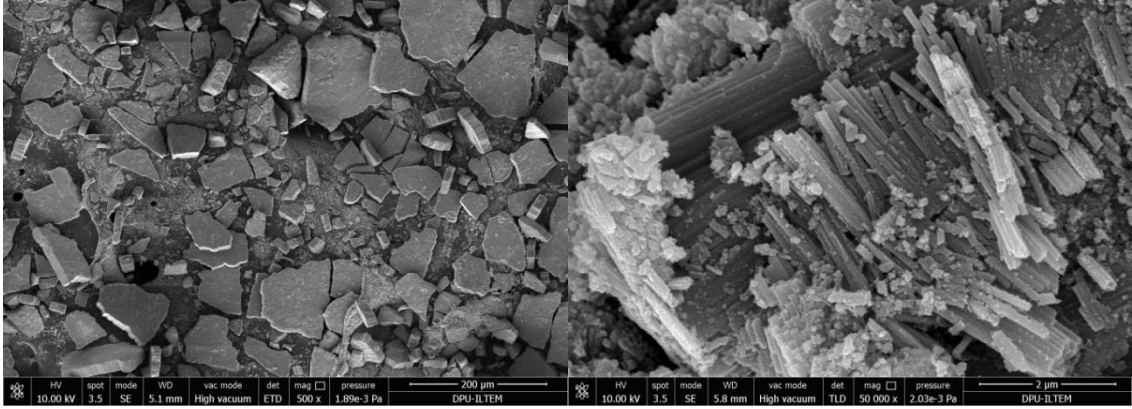
(g)

Şekil 4.10 NT-50V-3sa-25 katalizörünün SEM görüntüleri.

Şekil 4.11 NT-60V-3sa-25 malzemesine ait SEM görüntüleridir. Yaklaşık 180 μm 'e kadar büyük nanoparçacıklar mevcuttur. Bunun yanında nm boyutunda daha küçük parçacıklar da vardır. Şekil 4.11f'deki kırılmış yapılardan nanotüp yapıları anlaşılabilir. Nanotüp yapılarının çapı 100-135 nm'dir (Şekil 4.11f).

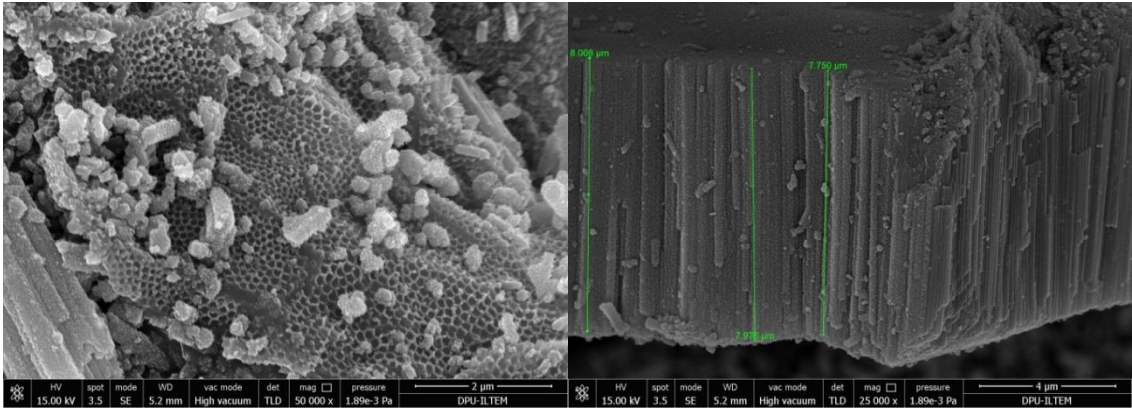
Şekil 4.12 ise aynı malzemenin 500 $^{\circ}\text{C}$ 'de yakılmış halinin SEM resmini vermektedir. Bu malzemedeki nanosüngerimsi yapı belirgindir (Şekil 4.12b). Şekil 4.12d'deki nanoyapıların 20-30 nm çapında çok küçük kristallerden oluştuğu görülür.





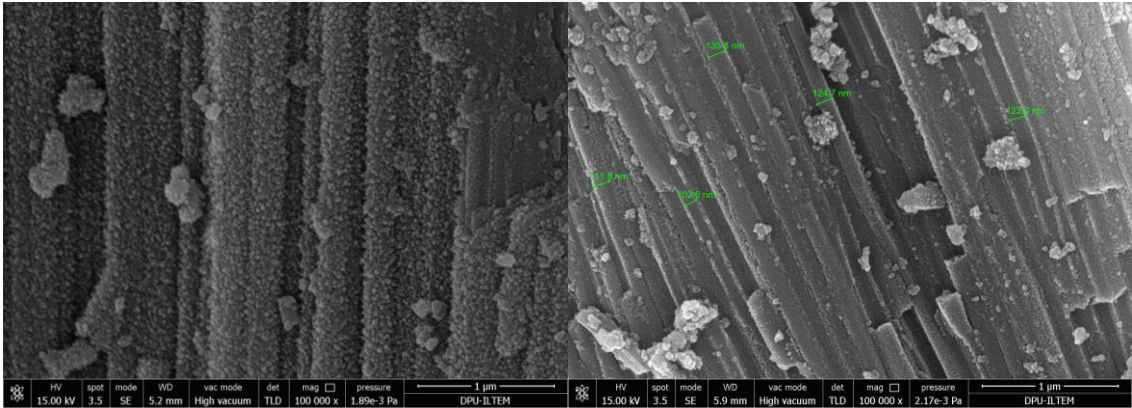
(a)

(b)



(c)

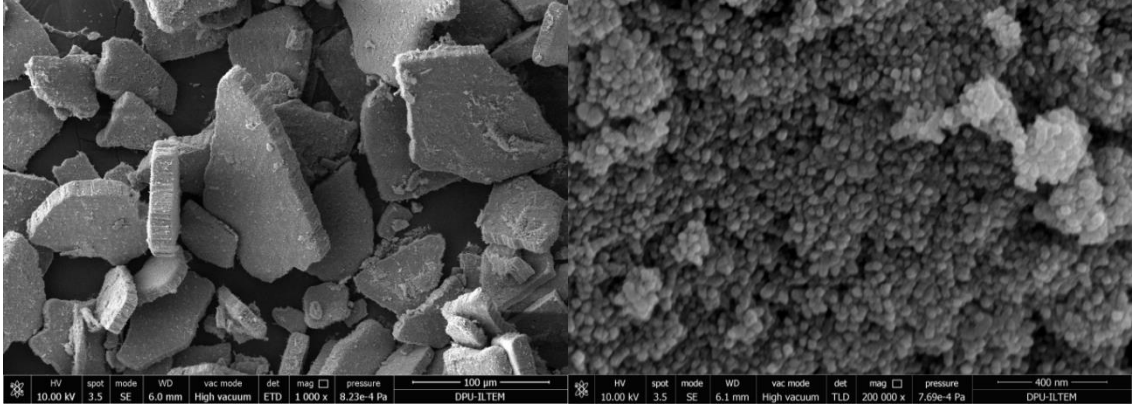
(d)



(e)

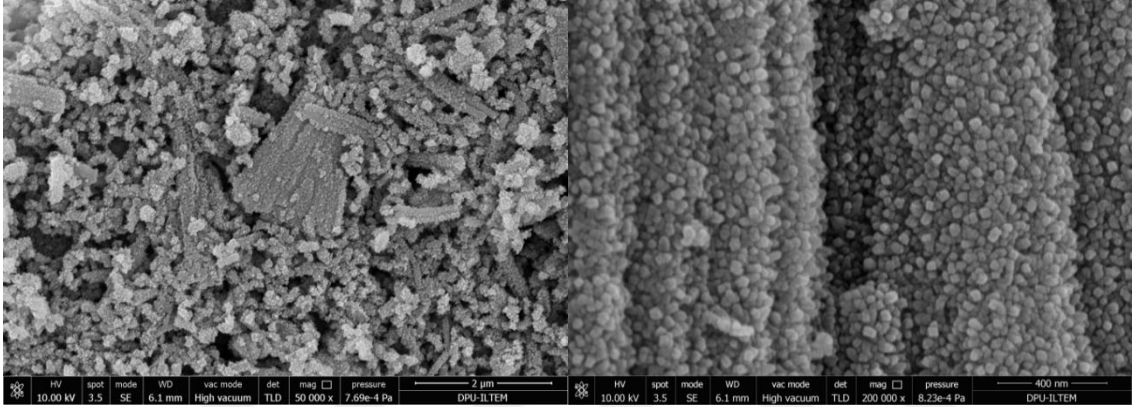
(f)

Şekil 4.11 NT-60V-3sa-25 katalizörünün SEM görüntüleri.



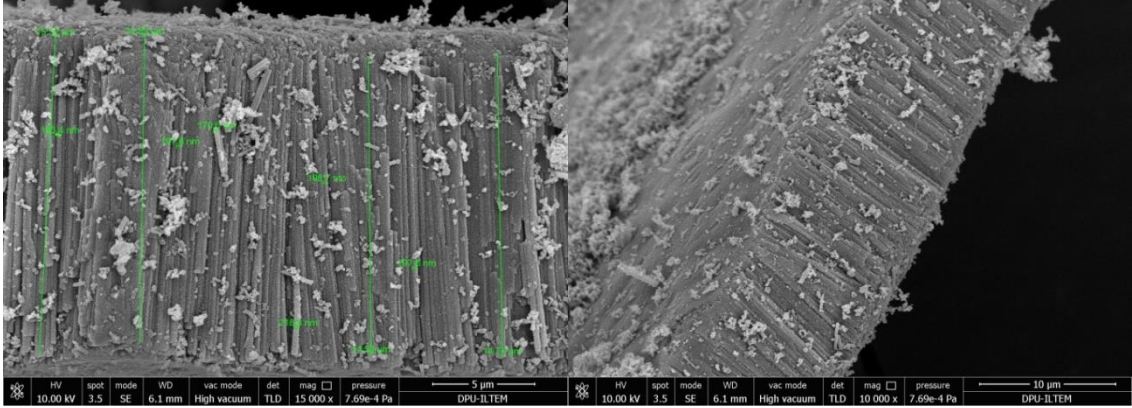
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

(f)

Şekil 4.12 NT-60V-3sa-500 katalizörünün SEM görüntüleri.

4.3 Fotokatalitik Aktivite

Fotokatalitik gliserol yükseltgenmesi deneyleri UVA ışığı altında ve pH 7’de yürütülmüştür. Işık altında ve katalizörsüz koşulda herhangi bir aktivite oluşmamıştır. Karanlıkta ama katalizörlü ortamda da aktivite görülmemiştir. Işık, oksijen ve katalizör, hepsi birlikte, fotokatalitik tepkimeler için gereklidir.

Tablo 4.2 gliserolün 10 mM başlangıç derişimi ile gerçekleştirilen fotokatalitik deneylere ait sonuçlardır. Yüksek başlangıç derişiminden dolayı dönüşüm değerleri düşüktür. Bu yüzden deneyler 8 saat süresince yürütülmüştür. Tepkime sırasındaki numunelerin nitel ve nicel analizlerinden gliseraldehit (GAD), 1,3-dihidroksi aseton (DHA) ve formik asit (FA) ara ürünler olarak belirlenmiştir. Karbon dengesinin düşük olması tespit edilemeyen alifatik türler sebebiyledir. Ayrıca mineralizasyon ürünü olarak CO₂ oluşmuştur. Fotokatalitik deneylere ait tablolarda 8 saatlik tepkime süresi için dönüşüm, 8 saat tepkime süresi sonunda GAD, DHA ve FA oluşumuna karşı seçicilik ve 8 saat tepkime sonundaki TOC azalması (%) ile süspansiyonun pH değerleri yazılmıştır. TOC analizleri bazı deneyler için yürütülmüştür. Genel olarak FA’nın ve oluşabilecek diğer asidik türlerden dolayı pH değeri düşüş göstermiştir. Ti levha yüzeyinde hazırladığımız katalizörler düşük gliserol dönüşümü gösterirken (%10’a kadar), ticari Degussa P25 katalizörü % 27 dönüşüme sahiptir. Hazırlanan katalizörler içinde en yüksek dönüşüm değerini Degussa P25 verdiği için en yüksek TOC azalması da bu katalizörle sağlanmıştır. Öncelikle deneyler NT-60V-5sa katalizörünün farklı sıcaklıklarda ısıl görmüş halleri ile yapılmıştır. Bunlardan en yüksek dönüşümü NT-60V-5sa-500 katalizörü %9 dönüşümle vermiştir. Bu yüzden diğer katalizörlerin de 500 °C’de yakılmış halleri (NT-50V-3sa-500 ve NT-60V-3sa-500) de kıyaslama amaçlı kullanılmıştır. Bunlardan NT-50V-3sa-500 %10 dönüşüm göstermiştir. Bu katalizör kristallenmiş yapıda ve anataz fazdadır. Düşük ısıl muameleli katalizörlerin aktiviteleri oldukça düşüktür. Seçicilik değerleri tepkime sonuna göre hesaplandığı için seçicilik değerleri ile dönüşüm değerleri arasında ters orantı vardır. Çünkü tepkime ilerledikçe oluşan ara ürünlerin tekrar tepkimeye girerek bir(kaç) kez daha yükseltgenme olasılıkları artar. Bu yüzden en düşük aktivite gösteren NT-60V-5sa-200 katalizörü en yüksek GAD ve DHA seçiciliği göstermiştir; sırasıyla %56 ve %17. Katalizörlerimiz

gözenekli yapıya sahip olmalarına karşın Ti yüzeyinden büyük parçalar halinde (mikron boyutunda) koaptukları için etkin yüzey alanları toz formundakilerden daha düşüktür ve dolayısıyla ticari katalizörlerden daha az aktivite göstermiştir. Parçacıkların boyutunu düşürmek için NT-60V-5sa-500 malzemesi havanda ezildiğinde ise sonuçlarda anlamlı bir iyileşme görülmemiştir. Bu durum, küçük parçacıkların etkin yüzey alanını artırarak pozitif etki yaparken, basınç etkisiyle bazı yapıların sinterlenmesi ve dolayısıyla gözeneklerin küçülmesi sebebiyle olabilir.

Ayrıca GAD seçicilik değerleri DHA seçiciliklerinden yüksektir. Bu durum da muhtemelen DHA için gliserolün ortadaki karbonunun yükseltgenmesi gerekirken, GAD için 1 veya 3 konumundaki karbonlardan birinin yükseltgenmesi gerektiğindedir. GAD oluşumu için olasılık daha yüksektir.

10 mM gliserol başlangıç derişimi ile yürütölen fotokatalitik deneylerin dönüşümü düşük olduğu için bir seri fotokatalitik deney de 2 mM gliserol başlangıç derişimi için gerçekleştirilmiştir (Tablo 4.3). Düşük gliserol derişiminde çalışıldığı için bazı deneylerde GAD miktarları analiz edilemeyecek kadar düşük olduğundan tabloda verilmemiştir. Her bir çeşit nanomalzemenin yakma sıcaklığı arttıkça gliserol dönüşüm değerleri de artmıştır. En yüksek dönüşümler 700 °C yakma sıcaklığında sağlanmıştır. En belirgin değişim NT-50V-3sa katalizöründe görölmüş, NT-50V-3sa-25, NT-50V-3sa-500 ve NT-50V-3sa-700 için sırasıyla %5, 14 ve 25 gliserol dönüşümü sağlanmıştır. En yüksek dönüşümü veren katalizör NT-50V-3sa-700 yine de ticari ve HPR katalizörlerinin ancak yarısı kadar dönüşüm sağlamıştır (yaklaşık %25'e karşı %50). Bu durum yukarıda açıklandığı gibi NT malzemelerin büyük parçalar halinde bulunması sebebiyledir.

Tablo 4.2 TiO₂ katalizörler ile UVA ışığı altında fotokatalitik gliserol (10 mM) yükseltgenme deneyi sonuçları.

Katalizör	X_{8sa} (%)	^aS_{GAD} (%), X _{8sa}	^bS_{DHA} (%), X _{8sa}	^cS_{FA} (%), X _{8sa}	-ΔTOC (%)	^epH X _{8sa}
Degussa P25	27	3	3	5	7,0	4,0
Merck	20	28	7	6	3,4	4,0
HPR	23		2	11	2,8	3,97
NT-60V-5sa-25	4	38	13	17		3,92
NT-60V-5sa-100	6	24	9	10		3,95
NT-60V-5sa-150	7	25	9	8		3,91
NT-60V-5sa-200	3	56	17	20		4,18
NT-60V-5sa-250	2	52	17	25		5,0
NT-60V-5sa-300	5	25	9	15	4,0	5,75
NT-60V-5sa-500	9	13	7	7	2,3	6,60
NT-60V-5sa-700	7	22	10	10	3,4	4,95
NT-50V-3sa-500	10	6	6	5	2,3	6,97
NT-60V-3sa-500	8	9	5	6	2,6	4,69
NT-60V-5sa-500-ezilmiş	10	17	5	9		5,93

^aS_{GAD}, ^bS_{DHA} ve ^cS_{FA}: 8 saat reaksiyon sonundaki dönüşüm için (X_{8sa}) sırasıyla gliseraldehit, 1,3-dihidroksi aseton ve formik asit seçicilikleri. X_{8sa}: 8 saat reaksiyon süresi için dönüşüm değerleri. ^epH: 8 saat reaksiyon sonunda (X_{8sa}) ölçülen pH değeri.

Tablo 4.3 TiO₂ katalizörler ile UVA ışığı altında fotokatalitik gliserol (2 mM) yükseltgenme deneyi sonuçları.

Katalizör	X_{8sa} (%)	^aS_{GAD}, (%) X _{8sa}	^bS_{DHA}, (%) X _{8sa}	^cS_{FA}, (%) X _{8sa}	-ΔTOC (%)	^epH X _{8sa}
Degussa P25	47		3	3	20	7,83
Merck	53		9	12	6,0	4,72
HPR	50		0,67	8	11	5,73
HPR-700	23		4	15		5,40
NT-50V-3sa-25	5	56	19	35		3,74
NT-50V-3sa-500	14		8	11		6,0
NT-50V-3sa-700	25		6	5	5,1	7,82
NT-60V-3sa-25	13	18	6	14		3,85
NT-60V-3sa-500	11		8	10		5,61
NT-60V-5sa-25	13	26	10	12		4,29
NT-60V-5sa-500	15		6	9		4,58
NT-60V-5sa-700	17	14	10	9		5,69

^aS_{GAD}, ^bS_{DHA} ve ^cS_{FA}: 8 saat reaksiyon sonundaki dönüşüm için (X_{8sa}) sırasıyla gliseraldehit, 1,3-dihidroksi aseton ve formik asit seçicilikleri. X_{8sa}: 8 saat reaksiyon süresi için dönüşüm değerleri. ^epH: 8 saat reaksiyon sonunda (X_{8sa}) ölçülen pH değeri.

Hazırlanan katalizörlerle gliserol gibi alifatik bir alkolün yanında bir aromatik alkol olan 3-piridinmetanol yükseltgenmesi de gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.4, 3-piridinmetanolün farklı yakma sıcaklıklarında elde edilen NT-50V-3sa katalizörü ile UVA ışığı altındaki fotokatalitik yükseltgenme deneyi sonuçlarını göstermektedir. Tabloda başlangıç reaksiyon hızı, yalancı birinci dereceden tepkimenin hız sabiti, bir ve üç saat tepkime süreleri için substrat dönüşüm değerleri, %15 ve %30 dönüşüm değerleri için 3-piridinmetanal ve vitamin B₃ seçicilikleri ve tepkime sonundaki süspanسیونun pH değerleri verilmiştir. NT-50V-3sa-25 katalizörü ile 3 saat sonunda sadece %15 dönüşüm sağlanmıştır. Bu katalizör anataz fazında ve düşük kristalinitededir. Kristalin örnekler daha yüksek aktivite göstermekle birlikte özellikle NT-50V-3sa-250 katalizörü hem en aktif olanı hem de 3-piridinmetanal ve vitamin B₃ oluşumları için en seçici olanıdır. Bu katalizörün 3-piridinmetanol yükseltgenmesi için k değeri NT-50V-3sa-25 katalizörününkinin yaklaşık 3 katıdır (0,052 sa⁻¹'ye karşı 0,156 sa⁻¹). Ayrıca %30 dönüşüm değeri için %87 3-piridinmetanal ve %11 vitamin B₃ seçiciliği elde edilmiştir. Daha önce oda sıcaklığı ve 400 °C'ye yakılan rutil fazlı katalizörlerle çalışılmış, oda sıcaklığında hazırlanan katalizörlerle yavaş ancak seçici sonuçlar elde edilmiştir (Yurdakal vd. 2017). Ancak bu yakma sıcaklık değeri (250 °C) çalışılmamıştır. Bu yakma sıcaklığı hem aktiviteyi hem de ürün seçiciliği değerini birlikte yükselttiği için seçici fotokatalitik tepkimeler için oldukça ilginç bir sonuçtur. Fotokatalitik deneylerde aldehit seçiciliği yüksek, asit seçiciliği düşüktür. Bu durum seçicilik değerlerini düşük dönüşüm değerinde hesaplamamızdan kaynaklanmaktadır. Çünkü 3-piridinmetanolün ilk yükseltgenme ürünü 3-piridinmetanal iken, ikinci yükseltgenme ürünü vitamin B₃'tür. Bu yüzden tepkime ilerledikçe vitamin B₃ miktarının, dolayısıyla vitamin B₃ seçiciliğinin artması, buna karşın aldehit seçiciliğinin düşmesi beklenir. Fotokatalitik 3-piridinmetanol yükseltgenmesi için karbon dengesi oldukça yüksek olduğundan CO₂ oluşumu ihmal edilecek seviyededir. Deney sonunda ölçülen pH değerlerinde ise önemli bir değişiklik olmamıştır. Bu durum yine düşük asit (vitamin B₃) oluşumu sebebiyledir.

Bu sonuçlara göre en yüksek aktivite (%38) değerine NT-50V-3sa-250 katalizörü ile ulaşılmıştır. Ayrıca %38 dönüşümle en yüksek 3-piridinmetanal seçiciliği (%15 dönüşüm için %90 ve %30 dönüşüm için %87 elde edilmiş, vitamin B₃ seçiciliğinde

önemli bir değişiklik olmamıştır.

Tablo 4.4 3-Piridinmetanolün (0,5 mM) farklı yakma sıcaklıklarında elde edilen NT-50V-3sa katalizörü ile UVA ışığı altındaki fotokatalitik yükseltgenme deneyi sonuçları.

Katalizör	^a S ₃ Piridinmetanal, (%)				^b S _{Vitamin B3} , (%)				^c pH
	-r ₀ x10 ³ (mM·sa ⁻¹)	kx10 ³ (sa ⁻¹)	X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)	X _{0,15}	X _{0,30}	X _{0,15}	X _{0,30}	
NT-50V-3sa-25	14,9	51,7	3	15	88		11		6,73
NT-50V-3sa-250	91,1	156	16	38	90	87	7	11	6,70
NT-50V-3sa-500	97,6	121	15	32	52	53	12	11	7
NT-50V-3sa-700	73,5	111	12	29	51	52	13	11	6,93

-r₀: reaksiyon başlangıç hızı, k: yalancı birinci derece hız sabiti, ^aS₃-Piridinmetanal ve ^bS_{Vitamin B3}: 15% (X_{0,15}) ve 30% (X_{0,30}) dönüşümleri için 3-piridinmetanal ve vitamin B₃ seçicilikleri. X_{1sa} ve X_{3sa}: Sırasıyla, 1sa ve 3sa reaksiyon sonunda dönüşüm değerleri. ^cpH, 3 saat reaksiyon sonunda (X_{3sa}) ölçülen pH değeri.

Tablo 4.5’de 3-piridinmetanolün farklı yakma sıcaklıklarında elde edilen NT-60V-3sa katalizörleri ile UVA ışığı altındaki fotokatalitik yükseltgenme deneyi sonuçları verilmektedir. NT-60V-3sa-250 katalizörü %36 dönüşüm ile en yüksek aktiviteyi (k = 0,144 sa⁻¹) vermiştir. 250 °C’de yakılan bu katalizör yine en yüksek aktivite ve ürün seçiciliği değerlerine sahiptir. %30 dönüşüm için %85 3-piridinmetanal ve %11 vitamin B₃ seçiciliği (toplam %96) göstermiştir.

Tablo 4.5 3-Piridinmetanolün (0,5 mM) farklı yakma sıcaklıklarında elde edilen NT-60V-3sa katalizörü ile UVA ışığı altındaki fotokatalitik yükseltgenme deneyi sonuçları.

Katalizör	^a S ₃ Piridinmetanal, (%)				^b S _{Vitamin B3} , (%)				^c pH
	-r ₀ x10 ³ (mM·sa ⁻¹)	kx10 ³ (sa ⁻¹)	X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)	X _{0,15}	X _{0,30}	X _{0,15}	X _{0,30}	
NT-60V-3sa-25	23,2	44,6	3	14	89		11		5,65
NT-60V-3sa-250	86,8	144	15	36	89	85	7	11	6,11
NT-60V-3sa-500	78,8	110	13	29	60	58	10	10	7
NT-60V-3sa-700	58,3	100	10	26	63	62	9	9	7

-r₀: reaksiyon başlangıç hızı, k: yalancı birinci derece hız sabiti, ^aS₃-Piridinmetanal ve ^bS_{Vitamin B3}: 15% (X_{0,15}) ve 30% (X_{0,30}) dönüşümleri için 3-piridinmetanal ve vitamin B₃ seçicilikleri. X_{1sa} ve X_{3sa}: Sırasıyla, 1sa ve 3sa reaksiyon sonunda dönüşüm değerleri. ^cpH, 3 saat reaksiyon sonunda (X_{3sa}) ölçülen pH değeri.

3-Piridinmetanolün farklı sıcaklıklarda yakılan NT-60V-5sa katalizörleri ile UVA ışığı altındaki fotokatalitik yükseltgenme deneyi sonuçları Tablo 4.6'da verilmektedir. NT-60V-5sa katalizörü çok daha fazla sıcaklık değerleri için ısıl muameleye tabi tutulmuştur. En etkin sonuçlar 200 ve 250 °C'de görülmekle birlikte yine 250 °C optimum yakma sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Isıl muamele sıcaklığının hız sabitine etkisi bir Gauss eğrisini andırır. Bu durum yakma sıcaklığının substratın cinsine göre farklılık gösterdiğini kanıtlar; gliserol yükseltgenmesi için oldukça kristalin yapılu TiO₂'ler gerekir, bu yüzden en etkin sonuçlar 700 °C'de yakılan TiO₂'lerle sağlanmıştır. Buna karşın fotokatalitik 3-piridinmetanol yükseltgenmesinde orta kristalinite de TiO₂, bir başka deyişle 250 °C'de yakılmış TiO₂ gereklidir.

Tablo 4.7'de en iyi sonucu veren nanotüp yapılu 3 çeşit katalizörün 250 °C'de yakılmış halleri ile kıyaslama amaçlı kullanılan ticari (Degussa P25, Merck) ve laboratuvar sentezi rutil (HPR) katalizörlerine ait sonuçları vermektedir. Bazı katalizörlerle %50'den daha fazla dönüşüm değerleri elde edildiği için, bu durumdakiler için %50 dönüşümdeki seçicilik değerleri de tabloya eklenmiştir. Ti yüzeyinde hazırladığımız katalizörlerimizden en yüksek aktiviteyi NT-60V-5sa-250 göstermiştir. Öyle ki bu katalizörün k değeri Merck ticari katalizöründen yaklaşık 3 kat daha yüksektir (0,276'ya karşı 0,0856 sa⁻¹). Buna karşın Degussa P25 katalizörü en yüksek aktiviteye sahiptir (k = 0,596 sa⁻¹). Ancak %50 dönüşüm değeri için Degussa P25'in toplam aromatik aldehit ve asit seçiciliği değeri sadece %45 iken, bu değer NT-60V-5sa-250 için %91'dir. Daha önce geliştirdiğimiz HPR katalizörünün ise aktivitesi NT-60V-5sa-250'ye yakın olmakla birlikte HPR'nin toplam ürün seçiciliği biraz daha düşüktür (%50 dönüşüm için %74). Bu durum NT-60V-3sa-250 katalizörünün çevre dostu koşullarda hızlı ve seçici fotokatalitik tepkimeler için kullanılabileceğini gösterir. Ancak bu tür katalizörlerin en büyük handikabı zahmetli hazırlama süreçleridir. Zira HPR basit ve pratik bir şekilde yüksek miktarlarda oda sıcaklığında hazırlanabilir (Yurdakal vd. 2008).

Tablo 4.6 3-Piridinmetanolün farklı sıcaklıklarda yakılan NTEG-60V-5sa katalizörü ile UVA ışığı altındaki fotokatalitik yükseltgenme deneyi sonuçları.

Katalizör	^a S ₃ -Piridinmetanal, (%)						^b S _{Vitamin B₃} , (%)				t _{1/2} (dak)	^c pH X _{3sa}
	-r ₀ x10 ³ (mM·sa ⁻¹)	kx10 ³ (sa ⁻¹)	X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)	X _{0,15}	X _{0,30}	X _{0,50}	X _{0,15}	X _{0,30}	X _{0,50}		
NT-60V-5sa-25	47,0	107	9	27	72	74		8	9			4,97
NT-60V-5sa-100	30,8	108	7	27	84	79		11	11			4,5
NT-60V-5sa-150	54,2	148	11	38	85	82		11	12			4,73
NT-60V-5sa-200	92,4	273	17	56	81	77	69	10	12	18	157	5,86
NT-60V-5sa-250	124	276	23	57	85	80	73	11	12	18	150	5,53
NT-60V-5sa-300	85,5	189	16	44	78	71		12	15			5,60
NT-60V-5sa-500	93,8	139	16	35	53	53		10	12			5,42
NT-60V-5sa-700	75	95,7	11	26	54	55		10	11			6,28

-r₀: reaksiyon başlangıç hızı, k: yalancı birinci derece hız sabiti, t_{1/2}: yarı ömür, ^aS₃-Piridinmetanal ve ^bS_{Vitamin B₃}: 15% (X_{0,15}), 30% (X_{0,30}) ve 50% (X_{0,50}) dönüşümleri için 3-piridinmetanal ve vitamin B₃ seçicilikleri. X_{1sa} ve X_{3sa}: Sırasıyla, 1sa ve 3sa reaksiyon sonunda dönüşüm değerleri. ^cpH: 3 saat reaksiyon sonunda (X_{3sa}) ölçülen pH değeri.

Tablo 4.7 3-Piridinmetanolün UVA ışığı altındaki fotokatalitik yükseltgenme deneyi sonuçları.

Katalizör	^a S ₃ -Piridinmetanal, (%)						^b S _{Vitamin B₃} , (%)				t _{1/2} (dak)	^c pH X _{3sa}
	-r ₀ x10 ³ (mM·sa ⁻¹)	kx10 ³ (sa ⁻¹)	X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)	X _{0,15}	X _{0,30}	X _{0,50}	X _{0,15}	X _{0,30}	X _{0,50}		
Merck	53,7	85,6	9	23	55	54		8	8			7
Degussa P25	298	596	48	84	40	39	34	11	11	11	64	7
HPR	125	280	25	56	78	70	57	15	17	17	150	7
NT-50V-3sa-250	91,1	156	16	38	90	87		7	11			6,70
NT-60V-3sa-250	86,8	144	15	36	89	85		7	11			6,11
NT-60V-5sa-250	124	276	23	57	85	80	73	11	12	18	150	5,53

-r₀: reaksiyon başlangıç hızı, k: yalancı birinci derece hız sabiti, t_{1/2}: yarı ömür, ^aS₃-Piridinmetanal ve ^bS_{Vitamin B₃}: 15% (X_{0,15}), 30% (X_{0,30}) ve 50% (X_{0,50}) dönüşümleri için 3-piridinmetanal ve vitamin B₃ seçicilikleri. X_{1sa} ve X_{3sa}: Sırasıyla, 1sa ve 3sa reaksiyon sonunda dönüşüm değerleri. ^cpH: 3 saat reaksiyon sonunda (X_{3sa}) ölçülen pH değeri.

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında Ti metali yüzeyinde farklı gerilim (50-60 V) değerlerinde ve farklı süreler için (3 ve 5 saat) anodik yükseltgenme yöntemi ile nanotüp yapılı TiO₂'ler oluşturulmuş ve farklı sıcaklık değerleri için ısıl muameleye tabi tutulmuştur. Isıl muamele sıcaklığı arttıkça TiO₂ kristalizesi ve bu malzemelerin birincil parçacık boyutu artmıştır. 500 °C'ye kadar uygulanan ısıl muamele sıcaklığına kadar tüm katalizörler sadece anataz fazında iken, 700 °C'de anataz ve rutil fazları, ikisi birlikte, önemli miktarda oluşmuştur. SEM analizleri hazırlanan malzemelerin nanotüp yapıda olduklarını kanıtlar. Bununla birlikte malzemede nanosünger benzeri gözenekli yapılar ile nanotel yapıları da oluşmuştur.

TiO₂ fotokatalizörler çevre dostu koşullarda fotokatalitik olarak UVA ışığı altında seçici gliserol ve 3-piridinmetanol yükseltgenmesi için test edilmiştir. Çözücü olarak su, yükseltgen olarak hava kullanılmış, tepkimeler oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında yürütülmüştür. Gliserol yükseltgenmesinde gliseraldehit, dihidroksiaseton ve formik asit ara ürün olarak belirlenmiştir. Buna karşın 3-piridinmetanol yükseltgenmesinin ara ürünleri 3-piridinmetanal ve vitamin B₃'tür. Nanotüp yapısında olmayan ticari TiO₂ katalizörler (Degussa P25 ve Merck) ile laboratuvar sentezi rutil TiO₂ (HPR) katalizörü kıyaslama amacıyla kullanılmıştır. Gliserol yükseltgenmesinde düşük ürün seçicilikleri gözlenmiş ve karbon dengesi sağlanamamıştır. Buna karşın hazırlanan NT-60V-5sa-250 katalizörü 3-piridinmetanol yükseltgenmesi için hem yüksek aktivite hem de yüksek ürün seçiciliği (%90'nın üzerinde toplam 3-piridinmetanal ve vitamin B₃ seçiciliği) değerlerine sahiptir. Etkin gliserol yükseltgenmesi için hazırladığımız katalizörlerin oldukça kristallenmiş olması gerekirken (700 °C'de yakılmış), seçici ve aktif 3-piridinmetanol yükseltgenmesi için bu TiO₂ malzemelerin optimum yakma sıcaklığı 250 °C'dir. Hazırladığımız katalizörler her iki substrat için Degussa P25'ten daha düşük aktivite göstermek ile birlikte daha yüksek ürün seçiciliğine sahiptir.

6. KAYNAKLAR

- Ali S, Hannula S P, 2017, Titania Nanotube Powders Obtained by Rapid Breakdown Anodization in Perchloric Acid Electrolytes, *Journal of Solid State Chemistry*, 249, 189–198.
- Ali S, Granbohm H, Lahtinen J, Hannula S P, 2018, Titania Nanotubes Prepared by Rapid Breakdown Anodization for Photocatalytic Decolorization of Organic Dyes Under UV and Natural Solar Light, *Nanoscale Research Letters*, 13, 179.
- Augugliaro V, Bellardita M, Loddo V, Palmisano G, Palmisano L, Yurdakal S, 2012, Overview on Oxidation Mechanisms of Organic Compounds by TiO₂ in Heterogeneous Photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13, 224–245.
- Bagheri S, Julkapli N M, Yehye W A, 2015, Catalytic Conversion of Biodiesel Derived Raw Glycerol to Value Added Products, *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 41, 113–127.
- Behr A, Eilting J, Irawadi K, Leschinski J, Lindner F, 2008, Improved Utilisation of Renewable Resources: New Important Derivatives of Glycerol, *Green Chemistry*, 10, 1–40.
- Colmenares J C, Luque R, 2014, Heterogeneous Photocatalytic Nanomaterials: Prospects and Challenges in Selective Transformations of Biomass-Derived Compounds, *Chemical Society Reviews*, 43, 765.
- Criminna R, Palmisano G, Della Pina C, Rossi M, Pagliaro M, 2006, One-Pot Electrocatalytic Oxidation of Glycerol to DHA, *Tetrahedron Letters*, 47, 6993–6995.
- Cui X, Kim H M, Kawashita M, Wang L, Xiong T, Kokubo T, vd., 2009, Preparation of Bioactive Titania Films on Titanium Metal Via Anodic Oxidation, *Dental Materials*, 25, 80–86.
- Çetinkaya S, Yurdakal S, 2020, Partial Photocatalytic Oxidations of 3-pyridinemethanol and 3-picoline by TiO₂ Prepared in HCl, HNO₃ and H₂SO₄ at Different Temperatures, *Catalysis Today*, In Press.

- Dodekatos G, Schünemann S, Tüysüz H, 2018a, Recent Advances in Thermo-, Photo-, and Electrocatalytic Glycerol Oxidation, *ACS Catalysis*, 8, 6301–6333.
- Dodekatos G, Abis L, Freakley S J, Tüysüz H, Hutchings G J, 2018b, Glycerol Oxidation Using MgO- and Al₂O₃-supported Gold and Gold-Palladium Nanoparticles Prepared in the Absence of Polymer Stabilizers, *ChemCatChem*, 10, 1351–1359.
- Ebru D, 2010, Sulu Ortamda Bulunan Azo Boyar Maddelerinin Fotokatalitik Oksidasyon Yöntemi İle Parçalanması ve Kinetik Parametrelerinin Belirlenmesi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 109s, Adana.
- Fujishima A, Honda K, 1972, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 238, 37–38.
- Fujishima A, Hashimoto K, Watanabe T, Pleskov Y V, 1999, TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications, *Russian Journal of Electrochemistry*, 35, 1137–1138.
- Fujishima A, Rao T N, Tryk D A, 2000, Titanium Dioxide Photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry reviews*, 1, 1–21.
- Gholami Z, Abdullah A Z, Lee K T, 2014, Dealing With the Surplus of Glycerol Production From Biodiesel Industry Through Catalytic Upgrading to Polyglycerols and Other Value-Added Products, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, 327–341.
- Gong D, Grimes C A, Varghese O K, Hu W, Singh R S, Chen Z, vd., 2001, Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation, *Journal of Materials Research*, 16, 3331–3334.
- Han G, Wang L, Pei C, Shi R, Liu B, Zhao H, vd., 2014, Size-Dependent Optical Properties and Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of Wurtzite CdSe Hexagonal Nanoflakes with Dominant {001} Facets, *Journal of Alloys and Compounds*, 610, 62–68.
- Hashimoto K, Irie H, Fujishima A, 2005, TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, *Japanese Journal of Applied Physics*, 44, 8269–8285.

- Huang J, Zhang K, Lai Y, 2015, Recent Advances in Synthesis, Modification, and Applications of TiO₂ Nanotube Arrays by Electrochemical Anodization, *Handbook of Nanoelectrochemistry*, 1379–1416.
- Kowsari E, 2017, Carbon-Based Nanocomposites for Visible Light-Induced Photocatalysis, Khan M M, Pradhan D, Sohn Y, (Ed.), *Nanocomposites for Visible Light-Induced Photocatalysis*, 203-249, Springer Series on Polymer and Composite Materials, 403p, Switzerland.
- Lai C, Zhou X, Huang D, Zeng G, Cheng M, Qin L, vd., 2018, A Review of Titanium Dioxide and Its Highlighted Application in Molecular Imprinting Technology in Environment, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 91, 517–531.
- Linsebigler A L, Lu G, Yates J T, 1995, Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chemical Reviews*, 95, 735–758.
- Macak J M, Tsuchiya H, Ghicov A, Yasuda K, Hahn R, Bauer S, vd., 2007, TiO₂ Nanotubes: Self-Organized Electrochemical Formation, Properties and Applications, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 11, 3–18.
- Maldotti A, Molinari A, 2011, Design of Heterogeneous Photocatalysts Based on Metal Oxides to Control the Selectivity of Chemical Reactions, *Top Curr Chem.*, 303, 185–216.
- Mylonas A, Papaconstantinou E, 1994, Photocatalytic Degradation of Chlorophenols to CO₂ and HCl With Polyoxotungstates in Aqueous Solution, *Journal of Molecular Catalysis*, 92, 261–267.
- Özcan L, Mutlu T, Yurdakal S, 2018, Photoelectrocatalytic Degradation of Paraquat by Pt Loaded TiO₂ Nanotubes on Ti Anodes, *Materials*, 11, 1715.
- Parrino F, Pomilla F R, Camera-Roda G, Loddo V, Palmisano L, 2021, Properties of Titanium Dioxide, Parrino F, Palmisano L, (Ed.), *Titanium Dioxide (TiO₂) and its Applications*, 13–68, Elsevier, 735p, Italy.
- Roy P, Berger S, Schmuki P, 2011, TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications, *Angewandte Chemie International Edition*, 50, 2904–2939.

- Sankar M, Dimitratos N, Knight D, Carley A, Tiruvalam R, Kiely C vd., 2009, Oxidation of Glycerol to Glycolate by Using Supported Gold and Palladium Nanoparticles, *ChemSusChem*, 2, 1145–1151.
- Saravanan R, Gracia F, Stephen A, 2017, Basic Principles, Mechanism, and Challenges of Photocatalysis, Khan M M, Pradhan D, and Sohn Y (Ed.), *Nanocomposites for Visible Light-Induced Photocatalysis*, 19-40, Springer Nature, 403p, Switzerland.
- Taveira L V, Macak J M, Tsuchiya H, Dick L F P, Schmuki P, 2005, Initiation and Growth of Self-Organized TiO₂ Nanotubes Anodically Formed in NH₄F/(NH₄)₂SO₄ Electrolytes, *Journal of The Electrochemical Society*, 152, B405–B410.
- Yang F, Hanna M A, Sun R, 2012, Value-Added Uses for Crude Glycerol-A by Product of Biodiesel Production, *Biotechnology for Biofuels*, 5, 13.
- Yang F, Feng X, Ge F, Zhang T, Qi J, Li D, vd., 2019, Rapid Growth of Titanium Oxide Nanotubes Under the Critical Breakdown Voltage: Evidence Against the Dissolution Reaction of Fluoride Ions, *Electrochemistry Communications*, 103, 17–21.
- Yasuda K, Macak J M, Berger S, Ghicov A, Schmuki P, 2007, Mechanistic Aspects of the Self-Organization Process for Oxide Nanotube Formation on Valve Metals, *Journal of The Electrochemical Society*, 154, C472–C478.
- Yurdakal S, Palmisano G, Loddo V, Augugliaro V, Palmisano L, 2008, Nanostructured Rutile TiO₂ for Selective Photocatalytic Oxidation of Aromatic Alcohols to Aldehydes in Water, *Journal of The American Chemical Society*, 130, 1568–1569.
- Yurdakal S, Augugliaro V, Loddo V, Palmisano G, Palmisano L, 2012, Enhancing Selectivity in Photocatalytic Formation of p-Anisaldehyde in Aqueous Suspension Under Solar Light Irradiation via N-Doping, *New Journal of Chemistry*, 36, 1762–1768.
- Yurdakal S, Yanar Ş Ö, Çetinkaya S, Alagöz O, Yalçın P, Özcan L, 2017, Green Photocatalytic Synthesis of Vitamin B₃ by Pt Loaded TiO₂ Photocatalysts,

Applied Catalysis B: Environmental, 202, 500–508.

Yurdakal S, Çetinkaya S, Şarlak M B, Özcan L, Loddo V, Palmisano L, 2020, Photoelectrocatalytic Oxidation of 3-Pyridinemethanol to 3-Pyridinemethanal and Vitamin B₃ by TiO₂ Nanotubes, Catalysis Science Technology, 10, 124–137.

İnternet Kaynakları

1–https://doi.org/10.1787/agr_outlook-2016-graph91-en/,10.01.2021

