



**NANOTÜP YAPILI Ti/TiO₂ FOTOANOTLARLA
SEÇİCİ FOTOELEKTROKATALİTİK
3-PİRİDİNMETANOL YÜKSELTGENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Muhsine Beyza ŞARLAK

Danışman

Prof. Dr. Sedat YURDAKAL

KİMYA ANABİLİM DALI

Ağustos 2021

Bu tez çalışması 216Z049 numaralı proje ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NANOTÜP YAPILI Ti/TiO₂ FOTOANOTLARLA SEÇİCİ
FOTOELEKTROKATALİTİK 3-PİRİDİNMETANOL
YÜKSELTGENMESİ

Muhsine Beyza ŞARLAK

Danışman

Prof. Dr. Sedat YURDAKAL

KİMYA ANABİLİM DALI

Ağustos 2021

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NANOTÜP YAPILI Ti/TiO₂ FOTOANOTLARLA SEÇİCİ FOTOELEKTROKATALİTİK 3-PİRİDİNMETANOL YÜKSELTGENMESİ

Muhsine Beyza ŞARLAK

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sedat YURDAKAL

Bu tez çalışmasında 3-piridinmetanol fotoelektrokatalitik (FEK) olarak 3-piridinmetanal ve vitamin B₃ yükseltgenmiştir. Bu amaçla fotoanot olarak kullanılmak üzere, Ti plaka üzerinde nanotüp yapılı TiO₂'ler anodik yükseltgenme yöntemi ile etilen glikol çözücüsünde hazırlanmıştır. Bu malzemeler XRD, SEM ve fotoakım teknikleriyle karakterize edilmiştir. Nanotüp morfolojisinin, uygulanan potansiyelin, Na₂SO₄ derişiminin, çözelti karıştırma hızının ve pH değerinin reaksiyon hızı ve ürün seçiciliği üzerine etkisi araştırılmıştır. Tüm anotların TiO₂ fazı esas olarak anataz fazındadır. Ti levha üzerindeki nanotüp uzunluğunun artışıyla FEK aktivitesi, XRD piklerinin şiddeti ve fotoakım değerleri artmıştır. Hem Na₂SO₄ derişiminin hem de uygulanan potansiyelin düşmesi ile tepkime hızı azalırken 3-piridinmetanal seçiciliği artmıştır. Çözeltinin karıştırma hızının artırılmasıyla hem aktivite hem de 3-piridinmetanal seçiciliği artmıştır. Karşılaştırma amacıyla gerçekleştirilen fotokatalitik (FK) deneylerde daha düşük bir aktivite gözlenmiş ve elektrokatalitik olarak da hiçbir aktiviteye rastlanmamıştır. N₂ gazı varlığında FK aktivitesi gerçekleşmemiştir. Buna karşın N₂ varlığında FEK reaksiyonları O₂ varlığına kıyasla daha hızlı olmuştur. FEK reaksiyonunda ve hem N₂ hem de O₂ atmosferinde üretilen 3-piridinmetanal, katotta indirgenmiştir. Ancak 3-piridinmetanalın anotta yükseltgenmesi çok daha hızlıdır. FK reaksiyonları asidik koşullar altında gerçekleştirilemezken FEK reaksiyonları pH 2-12 aralığında gerçekleştirilebilir.

2021, xii + 66 sayfa

Anahtar Kelimeler: Fotoelektrokataliz, Nanotüp yapılı TiO₂, Fotokataliz, Vitamin B₃, 3-Piridinmetanol, Çevre dostu sentez.



ABSTRACT

M.Sc. Thesis

SELECTIVE PHOTOELECTROCATALYTIC OXIDATION of 3-PYRIDYNEMETHANOL by NANOTUBE STRUCTURED Ti/TiO₂ PHOTOANODES

Muhsine Beyza ŞARLAK

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Sedat YURDAKAL

In this thesis, photoelectrocatalytic (PEC) 3-pyridinemethanol oxidation to 3-pyridinemethanal and vitamin B₃ was investigated. For this aim efficient nanotube structured TiO₂ on Ti plate as photoanode were prepared by anodic oxidation method in ethylene glycol and characterized by XRD, SEM and photocurrent techniques. The effect of nanotube morphology, applied potential, Na₂SO₄ concentration, stirring speed of solution, and pH on the reaction activity and product selectivities were investigated. TiO₂ phase of all of the anodes was mainly the anatase one. The PEC activity, the intensity of XRD peak and photocurrent increased by increasing the nanotube length. The activity decreased by decreasing both the Na₂SO₄ concentration and the applied potential, whereas 3-pyridinemethanal selectivity increased. By increasing the stirring speed of the solution, both the activity and the 3-pyridinemethanal selectivity increased. A low or no activity was observed for photocatalytic (PC) and electrocatalytic runs, respectively, which were carried out for the sake of comparison. No PC activity was obtained in the presence of N₂, but PEC reactions in the presence of N₂ were faster than in the presence of O₂. The produced 3-pyridinemethanal in both N₂ and O₂ atmosphere was reduced at the cathode in PEC reaction, but its oxidation appeared to be much more favourable. The PC reactions could not be carried out under acidic conditions, whilst the PEC ones could be performed in the pH range 2-12.

2021, xii + 66 pages

Keywords: Photoelectrocatalysis, Nanotube structured TiO₂, Photocatalysis, Vitamin B₃, 3-Pyridinemethanol, Environmental friendly synthesis.



TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Sedat YURDAKAL'a, ilgisini ve önerilerini göstermekten kaçınmayan Sayın Prof. Dr. Levent ÖZCAN'a, bu tez çalışmasını 216Z049 numaralı proje ile destekleyen TÜBİTAK'a, XRD analizleri için Müh. Hakan Şahin'e (Afyon Kocatepe Üniversitesi, TUAM), SEM analizleri için Müh. Mehmet Akkaş'a (Dumlupınar Üniversitesi, İLTEM) ve laboratuvar çalışmalarım boyunca yardımını hiç esirgemeyen arkadaşım Sıdika ÇETİNKAYA'ya, jüriye katılma nezaketi gösterdiği için Sayın Prof. Dr. Ali ÖZCAN ve Sayın Prof. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ'a

Çalışmalarım boyunca maddi manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan aileme teşekkür ederim.

Muhsine Beyza ŞARLAK
Afyonkarahisar 2021

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
ŞEMALAR DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	3
3. MATERYAL ve METOT	11
3.1 Ti Levhaların Hazırlanması	11
3.2 Termal Yükseltgenme ile Fotoanotların Hazırlanması (Ti/TiO ₂).....	11
3.3 Anodik Yükseltgenme ile Nanotüp Yapısında TiO ₂ Levhaların Hazırlanması (Ti/TiO ₂ -NT-Xsa-Y).....	11
3.4 Fotoanotların Karakterizasyonu.....	13
3.5 Fotoelektrokatalitik Deney Sistemi.....	13
3.6 Analitik Teknikler	14
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	16
4.1 Fotoanotların Karakterizasyonu.....	16
4.1.1 X-ışını Kırınımı	16
4.1.2 SEM Analizleri.....	18
4.1.3 Elektrokimyasal Karakterizasyonlar	27
4.2 Fotokatalitik ve Fotoelektrokatalitik Aktivite.....	35
5. SONUÇ	55
6. KAYNAKLAR.....	57
ÖZGEÇMİŞ.....	64
EKLER	66

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

h ⁺	Boşluk (hole)
e ⁻	Elektron
Kg	Kilogram
L	Litre
cm	Santimetre
mM	Milimolar
mL	Mililitre
M	Molar
nm	Nanometre
°C	Santigrat
V	Volt
ks	Kilosaniye

Kısaltmalar

HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
eV	Elektron volt
e ⁻ /h ⁺	Elektron-boşluk çifti
EK	Elektrokatalitik
EG	Etilen Glikol
FEK	Fotoelektrokatalitik
FK	Fotokatalitik
UVA	Morötesi ışığın en düşük enerjili kısmı
NT	Nanotüp
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TiO ₂	Titanyum Dioksit
TOC	Toplam Organik Karbon
XRD	X-ışını Kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 3.1 Ti yüzeyinde nanotüp yapıda TiO ₂ 'ler oluşturmak için anodik yükseltgenme işleminin uygulandığı iki elektrotlu sistemin resmi.	12
Şekil 3.2 Hazırlanan fotoanotların toplu resimleri.....	12
Şekil 3.3 FEK ve EK deneylerin gerçekleştirildiği sistemin düzeneği.....	14
Şekil 4.1 Farklı sıcaklıklarda (400-600 °C) ısı muamele görmüş Ti/TiO ₂ -NT-30dk-Y anotların XRD'leri.	16
Şekil 4.2 Ti/TiO ₂ NT-Xsa-500 fotoanotların XRD'leri.....	17
Şekil 4.3 Ti/TiO ₂ -500 fotoanoduna ait SEM görüntüleri. Büyütme: 100 kx.....	19
Şekil 4.4 Ti/TiO ₂ NT-10dk-500 fotoanoduna ait SEM görüntüleri.....	20
Şekil 4.5 Ti/TiO ₂ NT-30dk-400 fotoanoduna ait SEM görüntüleri.....	21
Şekil 4.6 Ti/TiO ₂ NT-30dk-600 fotoanoduna ait SEM görüntüleri.....	22
Şekil 4.7 Ti/TiO ₂ NT-1sa-500 fotoanoduna ait SEM görüntüleri.....	23
Şekil 4.8 Ti/TiO ₂ NT-2sa-500 fotoanoduna ait SEM görüntüleri.....	24
Şekil 4.9 Ti/TiO ₂ NT-3sa-500 fotoanoduna ait SEM görüntüleri.....	25
Şekil 4.10 Ti/TiO ₂ NT-6sa-500 fotoanoduna ait SEM görüntüleri.....	26
Şekil 4.11 Ti/TiO ₂ NT-30dk-500 elektrodu ile 0,5 mM 3-piridinmetanol ve farklı derişimlerde Na ₂ SO ₄ çözeltide 0,50 V gerilimde elde edilen fotoakım değerleri..	27
Şekil 4.12 Ti/TiO ₂ NT-30dk-500 elektrodu ile 0,5 mM 3-piridinmetanol ve 5 mM Na ₂ SO ₄ çözeltisinde farklı gerilimlerde elde edilen fotoakım değerleri.....	28
Şekil 4.13 Farklı anodik oksidasyon zamanlarında hazırlanan ve 500 °C'de kalsine edilen anotların fotoakım değerleri.....	29
Şekil 4.14 Ti/TiO ₂ NT-30dk-500 (a) ve Ti/TiO ₂ NT-3sa-500 (b) anotlarının 0,5 mM 3-piridinmetanol varlığında (x) ve yokluğunda (y) akım-potansiyeli profilleri.	30
Şekil 4.15 UVA ve karanlık koşullar altında Ti/TiO ₂ NT-30dk-500 (x), Ti / TiO ₂ NT-30dk-400 (y) ve Ti/TiO ₂ NT-30dk-600 (z) anotların (foto)akım-potansiyel eğrileri.....	31
Şekil 4.16 a) 0,5 mM 3-piridinmetanol ve 0,5 V'ta 5 mM Na ₂ SO ₄ varlığında 400 rpm karıştırma hızı (x) ve karıştırılmadan (y) Ti/TiO ₂ -500 elektrodunun (foto)akım davranışları. b) 0,5 mM 3-piridinmetanol ve 5 mM Na ₂ SO ₄	

	varlığında 400 rpm karıştırma hızı (x) için ve karıştırılmadan (y) Ti/TiO ₂ -500 anodunun (foto)akım-potansiyel eğrileri..	32
Şekil 4.17	a) 0,5 mM 3-piridinmetanol ve 0,5 V'ta 5 mM Na ₂ SO ₄ varlığında 400 rpm karıştırma hızı (x) ve karıştırılmadan (y) Ti/TiO ₂ NT-3sa-500 elektrodunun (foto)akım davranışları. b) 0,5 mM 3-piridinmetanol ve 5 mM Na ₂ SO ₄ varlığında 400 rpm karıştırma hızı (x) için ve karıştırmadan (y) Ti/TiO ₂ NT-30sa-500 anodunun (foto)akım-potansiyel eğrileri.	33
Şekil 4.18	UVA ve karanlık koşullar altında farklı pH değerlerinde Ti/TiO ₂ NT-30dk-500 (a) ve Ti/TiO ₂ NT-3sa-500 (b) anotların (foto)akım-potansiyel eğrileri..	34
Şekil 4.19	3-Piridinmetanolün (♦) Ti/TiO ₂ NT-3sa-500 fotoanoduyla FEK (a) ve FK (b) olarak 3-piridinmetanal (■) ve vitamin B ₃ 'e (▲) seçici yükseltgenme deneylerine ait derişim-zaman grafikleri.	41
Şekil 4.20	Ti/TiO ₂ NT-3sa-500 elektrodu ile UVA ışık altında ve atmosferden gelen hava varlığında FEK (ilk 90 dakika) ve FK olarak (ikinci 90 dakika) 3-piridinmetanalın (♦) 3-piridinmetanole (■) (indirgeme ürünü) ve vitamin B ₃ 'e (▲) (oksidasyon ürünü) dönüşümünün zamana karşı değişimi sonuçları.	43
Şekil 4.21	Ti/TiO ₂ NT-3sa-500 elektrodu ile UVA (FEK ve FK için) altında ve N ₂ varlığında FEK (ilk 90 dakika), EK (ikinci 90 dakika) ve FK (üçüncü 90 dakika) olarak 3-piridinmetanalın (■) 3-piridinmetanol (♦) (indirgeme ürünü) ve vitamin B ₃ (▲) (oksidasyon ürünü) dönüşümünün zamana karşı değişimi sonuçları.	44
Şekil 4.22	3-Piridinmetanolün (0,5 mM) Ti/TiO ₂ NT-30dk-500 fotoanodu ile farklı Na ₂ SO ₄ derişimlerinde yürütülen fotoelektrokatalitik yükseltgenme deneyleri için Na ₂ SO ₄ derişimine karşı k hız sabiti (■) ve -r ₀ (♦) başlangıç reaksiyon hızı grafiğı.	46
Şekil 4.23	Ti/TiO ₂ NT-30dk-500 fotoanodu ile farklı gerilimlerde 3-piridinmetanolün (0,5 mM) FEK yükseltgenmelerine ait k (■) ve -r ₀ (♦) değerleri.	47
Şekil 4.24	Karıştırma hızının Ti/TiO ₂ -500 (♦) ve Ti/TiO ₂ NT-3sa-500 (▲) elektrotları ile FEK yükseltgenmesine etkisi ile Ti/TiO ₂ NT-3sa-500 (■) elektrodu ile FK yükseltgenmesine etkisi.	51

Şekil 4.25 Ti/TiO₂NT-3sa-500 fotoanodu kullanılarak FK (◆) ve FEK (■) deneyler için pH'a karşı k değeri..... 54



ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 4.1 TiO ₂ fazları, birincil parçacık boyutları ve XRD analizi ile belirlenen pik alan değerleri.	18
Çizelge 4.2 Bazı fotoanotlarda nanotüplerin ortalama kalınlığı iç çapı ve uzunluğu SEM görüntüleri ile değerlendirilmiştir.	19
Çizelge 4.3 Farklı anodik oksidasyon sürelerinde hazırlanan anotlar kullanılarak UVA ışık altında EK, FK ve FEK 3-piridinmetanol (0,5 mM) yükseltgenmesinin deneysel sonuçları.....	39
Çizelge 4.4 Ti/TiO ₂ NT-3sa-500 fotoanodu kullanılarak O ₂ veya N ₂ varlığında ve UVA ışık altında FK, EK (karanlıkta) ve FEK olarak 3-piridinmetanol, 3-piridinmetanal ve vitamin B ₃ (0,5 mM) oksidasyonunun (ve/veya indirgenmesinin) sonuçları..	44
Çizelge 4.5 3-Piridinmetanolün (0,5 mM) farklı ısıl muamele sıcaklığına tabi tutulan Ti/TiO ₂ NT-30dk-Y fotoanotları ile UVA ışığı altında fotoelektrokatalitik yükseltgenme deneyi sonuçları.....	45
Çizelge 4.6 3-Piridinmetanolün (0,5 mM) Ti/TiO ₂ NT-30dk-500 fotoanodu ile farklı Na ₂ SO ₄ derişimlerinde UVA ışığı altında fotoelektrokatalitik yükseltgenme deneyi sonuçları.....	46
Çizelge 4.7 Uygulanan farklı potansiyel değerleri için Ti/TiO ₂ NT-30dk-500 fotoanodu kullanılarak UVA ışını altında FEK 3-piridinmetanol (0,5 mM) oksidasyonunun sonuçları.....	48
Çizelge 4.8 Farklı karıştırma hızları için Ti/TiO ₂ -500 ve Ti/TiO ₂ NT-3sa-500 fotoanotlar kullanılarak UVA ışını altında FK ve FEK 3-piridinmetanol (0,5 mM) oksidasyonunun sonuçları.....	50
Çizelge 4.9 3-Piridinmetanol' ün (0,5 mM) farklı pH'larda Ti/TiO ₂ NT-3sa-500 fotoanodu ile UVA ışığı altında fotokatalitik (FK) ve fotoelektrokatalitik (FEK) yükseltgenme deneyi sonuçları.....	53

ŞEMALAR DİZİNİ

	Sayfa
Şema 2.1 4-MBA'nın fotokatalitik yükseltgenme tepkimesi.	7
Şema 2.2 Trans-ferulik asit ve vanil alkolün fotokatalitik yükseltgenmesiyle vanilin sentezi tepkimesi.....	8
Şema 2.3 HMF'den fotokatalitik yükseltgenmesiyle FDK sentezi.	8
Şema 2.4 3-Piridinmetanolün fotoelektrokatalitik olarak yükseltgenmesi ile vitamin B ₃ (3-piridinmetanoik asit) sentezi.	10
Şema 4.1 3-Piridinmetanolün FK veya FEK olarak 3-piridinmetanal ve vitamin B ₃ 'e yükseltgenmesine ilişkin önerilen mekanizma.	40
Şema 4.2 pH yaklaşık 2'de ($[H_3O^+] = 10^{-2}$ M) 3-piridinmetanolün FK ve FEK yükseltgenmesine ilişkin önerilen mekanizma.	52

1. GİRİŞ

Vitamin B₃ genellikle vitamin eksikliğinin önlenmesi ve tedavisinde kullanılır ve dünyadaki yıllık üretimi oldukça yüksektir. Vitamin B₃'ün de içinde yer aldığı piridin karboksilik asitlerin endüstriyel olarak üretimi, pikolinik türevlerin nitrik asit, permanganat veya kromik asit varlığında vanadyum-titanyum-zirkonyum oksit destekli katalizörlerle yüksek basınçta gerçekleştirilmektedir. Bir başka deyişle bu koşullar çevre açısından tercih edilen koşullar değildir. Çözücü olarak suyun, yükseltgen olarak da havadaki oksijenin kullanıldığı, atmosfer basıncı ve oda sıcaklığındaki koşullarda fotokatalitik (FK) veya fotoelektrokatalitik (FEK) sentezler, çevre dostu sentez olarak nitelendirilebilir. Marotta'nın araştırma grubuna ait sadece 3 makalede (Alfe vd. 2014, Spasiano vd. 2015, Spasiano vd. 2016) fotokatalitik olarak TiO₂ fotokatalizörlerle 3-piridinmetanolün ve türevlerinin aldehit ve asitlerine seçici yükseltgenmesi suda, asidik ve oksijensiz ortamda ticari TiO₂ ve TiO₂-grafen benzeri kompozit malzemeler ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda bakır (II) iyonlarının elektron alıcı olarak kullanılması ile hidroksil radikali oluşumu artırılmıştır. Bu çalışmalardan farklı olarak, geliştirilen Pt katkılı toz TiO₂'lerle ve oksijenli ortamda fotokatalitik vitamin B₃ sentezi üzerine bir çalışma da yayınlanmıştır (Yurdakal vd. 2017). İlgili çalışmada Pt katkılamanın ve pH'ın vitamin B₃ sentezine etkisi oldukça önemli bulunmuş ve yüksek seçicilikte vitamin B₃ sentezi gerçekleştirilebileceği tespit edilmiştir.

Bu tez çalışmasında 3-piridinmetanolün 3-piridinmetanal ve vitamin B₃'e seçici yükseltgenmesi literatürde ilk kez FEK olarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, Ti plakası üzerinde fotoanot olarak TiO₂ yapılandırılmış verimli nanotüpler, Ti plakaları 32 V'ta farklı zamanlarda (10 dakika ile 6 saat) daldırılarak anodik oksidasyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Nanotüp morfolojisinin, uygulanan potansiyelin, Na₂SO₄ derişiminin, çözelti karıştırma hızının ve pH'ın substratın kısmi oksidasyon reaksiyonuna etkisi araştırılmıştır. Özellikle Na₂SO₄ derişiminin ve çözelti karıştırma hızının reaksiyon hızı ve ürün seçiciliği üzerindeki etkisi ilk kez fotoelektrokatalitik olarak araştırılmıştır. Termal

oksidasyon ile hazırlanan nanotüp yapıli olmayan Ti/TiO₂-500 anot da karşılaştırma amacıyla elektrokatalitik (EK) ve fotokatalitik (FK) deneyleri yapılmıştır.

Bu tez çalışmasının sonuçları prestijli bir kataliz dergisi olan Catalysis Science and Technology (RSC Publishing) dergisinde yayınlanmıştır (Yurdakal vd. 2020).



2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

Alkollerin veya farklı fonksiyonel gruba sahip bileşiklerin seçici yükseltgenmeleri organik ve endüstriyel kimya açısından önemli tepkimelerdir. Bu tepkimelerden elde edilen karbonil bileşikleri kimya sanayinde (ilaç, polimer vb.) hammadde ve ara madde olarak yaygın bir şekilde kullanılır (Lorber vd. 1996, Coleman vd. 2000, Kurusu 2000). Endüstriyel ölçekte karbonil bileşiklerinin sentezi, sıvı fazda Mn, Co ve Ce gibi geçiş metal tuzları katalizörlüğünde, asidik ortamda ilgili alkollerden yola çıkılarak ve çoğunlukla düşük verimli bir şekilde gerçekleştirilmektedir. Ayrıca geçiş metali katalizörlüğünde gerçekleştirilen tepkimelerde, istenmeyen yan ürünlerin ve tehlikeli atıkların oluşması nedeniyle ciddi çevre sorunlarıyla karşılaşmaktadır (ten Brink vd. 2000, Sheldon vd. 2002, Enache vd. 2006, Li ve Chen 2006, Ohkubo vd. 2006).

Çevre ve sürdürülebilirlik açısından düşünüldüğünde, daha temiz katalitik yükseltgenme yöntemlerinin ve sistemlerinin geliştirilmesi gereklidir. Süreçlerde yükseltgen seçimi, bir yükseltgeme işleminin çevre üzerindeki etkisini belirleyen önemli bir etkidir. Genelde, moleküler oksijen ideal bir yükseltgendir ve oksijen veya hava varlığında katalizör olarak geçiş metali komplekslerinin kullanıldığı nispeten ılımlı tepkime şartlarında gerçekleşen pek çok işlem geliştirilmiştir (Kidwai ve Mohan 2005, Warner vd. 2004, Kirchhoff 2005). Yükseltgenmeyle gerçekleştirilen sentezlerde, yüksek dönüşüm ve seçiciliğin yanı sıra, çevre ve sağlığa yönelik kaygılardan dolayı son zamanlardaki önemli hedeflerden biri su ve/veya süper kritik CO₂ gibi çevreyi kirletmeyen çözücülerin kullanıldığı çevre dostu süreçlerin geliştirilmesi olmuştur. Bu süreçlere örnek olarak sulu ortamda fotokatalitik (FK) ve fotoelektrokatalitik (FEK) yükseltgenme ile önemli bileşiklerin sentezleri verilebilir (Augugliaro vd. 2015, Özcan vd. 2013). Fotokataliz, fotokimya ve katalizin birlikteliği ile bir kimyasal tepkimenin ışık ve katalizör varlığında gerçekleştirilmesidir (Serpone ve Pelizzetti 1989). Fotoelektrokataliz ise bu sisteme elektriksel gerilimin de dahil edilmesidir.

Fujishima ve Honda'nın (1972) TiO₂'yi elektrot olarak kullandıkları bir sistemde suyun fotolizini gerçekleştirmesiyle hız kazanan fotokataliz çalışmalarında ZnO, WO₃, CdS, Fe₂O₃ ve ZnS gibi farklı yarı iletkenler kullanılsa da oldukça aktif oluşu, ucuzluğu ve

ışık altında kararlı olması nedeniyle en çok TiO_2 kullanılmaktadır (Fujishima vd. 2000, Palmisano vd. 2007a).

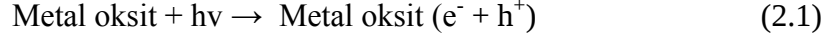
TiO_2 kristalleri doğada amorf, brukit, anataz ve rutil fazlarında olmak üzere dört formda bulunmaktadır. TiO_2 'nin brukit fazı doğada çok az bulunmakta ve saf olarak sentezi de zor olduğundan, fotokatalizör olarak az çalışılmaktadır. Amorf TiO_2 hemen hemen hiç XRD piki vermez (Ye vd. 2007) ve fotokatalizör olarak etkinliği de ihmal edilebilebilecek kadar düşüktür (Yurdakal vd. 2008). Heterojen fotokataliz alanında en çok TiO_2 'nin anataz ve rutil fazları veya bu iki fazın karışımları kullanılmaktadır. Ancak bu iki fazdan anataz TiO_2 diğer fazlara nazaran daha fazla fotokatalitik etki gösterir (Rao vd.1980, Augustynski 1993).

Termodinamik açıdan en kararlı TiO_2 fazı olan rutil genellikle sınırlı fotoaktivite gösterir. TiO_2 'nin anataz ve rutil fazları benzer bant aralığı değerlerine sahiptirler (sırasıyla 3,2 ve 3,0 eV) ve sonuç olarak bu iki fazın fotoaktiviteleri sadece onların bu küçük bant aralığı farkı (0,2 eV) göz önüne alınarak açıklanamayabilir (Schiavello, 1997). Rutil fazının anataz faza göre düşük performansı rutil fazlı katalizörün yüzeyinin düşük hidroksil grubu yoğunluğu ve bu fazda üretilen elektron-boşluk (e^-/h^+) çiftlerinin “tekrar birleşme” hızının yüksek olması nedeniyledir (Kawaguchi, 1984, Augugliaro vd. 1988, Yang vd. 2003). Yeniden birleşme hızının yüksek oluşu fotokatalitik tepkimeler için negatif rol oynar.

Fotokatalizör yüzeyindeki hidroksil grup yoğunluğu en önemli fizikokimyasal parametrelerden biridir. Özellikle fotokatalitik reaksiyonlar için katalizör yüzeyindeki hidroksil grupları, yükseltgen türleri için çok önemlidir (Pelizzetti ve Serpone 1986, Ollis ve Al Ekabi 1993, Schiavello 1997). Bir başka deyişle katalizör yüzeyindeki hidroksil grupları oksijenin katalizör yüzeyine olan adsorbsiyonundan sorumludur; ışık etkisiyle katalizör yüzeyinde üretilen elektronlarla yüzeye adsorbe olan oksijenin indirgenmesi sağlanır ve böylece fotokatalitik süreç başlar (Primet vd. 1971, Munuera vd. 1979). Bu yüzden TiO_2 'nin çok yüksek sıcaklıklarda hazırlanması durumunda yüzeyindeki hidroksil gruplarını kaybettiğinden, aktivitesini de kaybeder.

Aşağıda heterojen fotokataliz sürecinde gerçekleşen tepkimeler ilgili eşitliklerle birlikte açıklanmıştır.

Fiziksel bir bakış açısıyla ışık absorpsiyonu elektron-boşluk çiftinin oluşumunu başlatır (Eşitlik 2.1) (Augugliaro vd. 2010).



Bu oluşan elektron-boşluk çiftinin tekrar birleşmesine “tekrar birleşme” (recombination) denir. Fotokatalitik etkinlikte, uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresi, sadece indirgenme reaksiyonunu değil, değerlik bandındaki boşluğun yükseltgenme reaksiyonunu da etkiler. Ayrıca elektronun değerlik bandına geri dönme hızının, elektron-boşluk çiftinin oluşma hızına oranı fotokatalitik reaksiyonun maksimum etkinliği hakkında bilgi verir.

Hem indirgenme hem de yükseltgenme işlemleri fotonla uyarılmış parçacık yüzeyinde veya yüzeyine yakın bir bölgede olabilir. Hava ile temasta olan sistemlerde, oksijen iletkenlik bandındaki elektronla birleşerek süperoksit iyonları oluşturabilir ($O_2^{\bullet-}$) (Eşitlik 2.2) ve bu ortamdaki H^+ ile birleşerek hidroperoksit radikali oluşturabilir ($HO_2^{\bullet}$) (Eşitlik 2.3).



Böylece, elektron-boşluk çiftinin yeniden birleşmesi etkin bir şekilde önlenabilir ve boşlukların yarı ömrü uzatılmış olur. $HO_2^{\bullet}$, H_2O_2 'nin oluşumunu sağlayabilir (Eşitlik 2.4 ve 2.5).



Işık tarafından oluşturulan boşluklar hidroksil radikallerini oluşturmak için adsorbe edilen su molekülleri veya hidroksil anyonları ile tepkimeye girebilirler (Eşitlik 2.6).



Veya boşluklar adsorbe edilen bir organik donör bileşik tarafından ayrıca doldurulabilir.

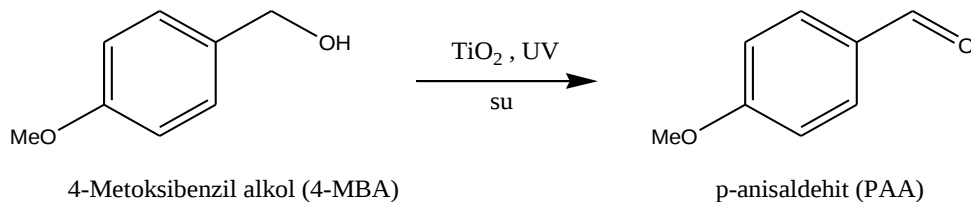
Kimyasal reaksiyonları başlatmak için enerji olarak ışığın kullanımı heterojen fotokatalizin temelidir; bir yarı iletken uygun enerjide bir ışıkla muamele edildiğinde yarı iletken üzerinde elektron-boşluk çifti (e^-/h^+) oluşur. Uygun türlerin ortamda bulunması ile de yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları başlar ve neredeyse tüm bileşiklere uygulanabilir. Güçlü bir yükseltgen olan hidroksil radikalının oluşumu ve hızlı atağı ile işlev gösteren fotokatalitik reaksiyonlarının mekanizması, bu işlemin seçici olmamasının nedenidir (Schiavello 1997).

Fotoaktiviteyi etkileyen önemli termodinamik ve kinetik faktörlerin bilinmesi fotoişlemlerin fizibilitesinin yapılabilmesi için önemlidir (Schiavello 1997). Buna ilaveten bazı fotokatalizörler belirli bir sistemdeki özel bir reaksiyon için aktif olabilir ve farklı deney koşullarındaki diğer reaksiyonlar için aktif olmayabilir. Bu yüzden fotokatalitik işlemlerin meydana gelebilmesi için en iyi deney koşullarının seçimi fotokatalitik işlemin termodinamik ve kinetik faktörlerinin dikkatli bir şekilde değerlendirilmesine bağlıdır.

Reaksiyon ortamı açısından fotokataliz, homojen ve heterojen sistemler olarak sınıflandırılır. Homojen sistemlerde fotokataliz reaksiyonu tek fazda gerçekleşirken, heterojen sistemlerde fotokatalizör yüzeyinde ve ara yüzeyde gerçekleşir (Mylonas ve Papaconstantinou 1994). TiO_2 kullanılarak yapılan fotokataliz çalışmalarının büyük çoğunluğu, boya (Gupta vd. 2011a, Gupta vd. 2011b), ilaç (Martinez vd. 2011, Hu vd. 2011), pestisit (Yu vd. 2010), toluen (Hatipoglu vd. 2010), dinitroftalen (Bekbolet vd. 2009) ve humik asit (Uyguner ve Bekbolet 2005) gibi zararlı bileşiklerin suda bozundurulmasına yöneliktir. TiO_2 kaplı malzemeler kendi kendini temizleme özelliğine sahip olduğundan, yapı malzemelerine katkılanarak zararlı gazların bozundurulmasında kullanılabilir (Augugliaro vd. 2010). Bunun yanında TiO_2 kaplı polimerik kaplar, yiyeceklerin bozunmasını geciktirmek için de kullanım alanı bulmuştur (Garavaglia vd. 2010). TiO_2 kaplı yüzeylerin ışık altında süper hidrofilik

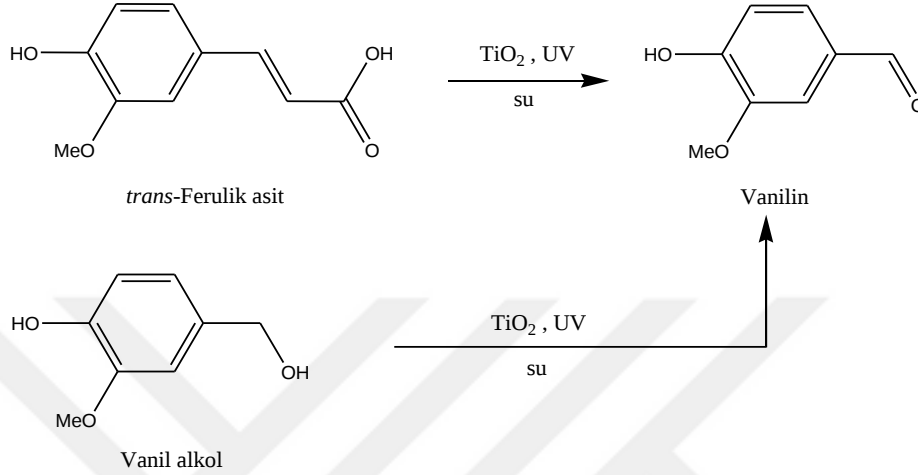
özellik göstermesi nedeniyle, TiO_2 kaplı cam veya aynalar yağmur veya buharda bile saydamlığını kaybetmez ve bu da oldukça pratik bir kullanım alanı olarak karşımıza çıkmaktadır (Fujishima vd. 1999). Fotokataliz ile ilgili alanlarda geniş bir kullanım imkânına sahip TiO_2 'nin son zamanlarda fotokatalitik sentez amacıyla da kullanımının mümkün olduğu gösterilmiştir. TiO_2 varlığında olefinlerden epoksit eldesi (Murata vd. 2005), C-N eşlenme reaksiyonları (Maldotti vd. 2005), benzenin hidroksillenmesi (Yuzawa vd. 2012), CO_2 'in metana indirgenmesi (Wang vd. 2012) ve ilgili alkollerin yükseltgenmesiyle piperonal (Bellardita vd. 2014) ve 2,5-diformilfuran (Yurdakal vd. 2013) sentezi gibi çalışmalar buna örnek olarak gösterilebilir. Ancak TiO_2 varlığında suda gerçekleşen fotokatalitik sentez çalışmalarının tamamına yakını, iyi seçicilik göstermediğinden, organik çözücüler içinde yürütülmektedir. Seçiciliğin nispeten yükseltildiği çalışmalar olsa da bu konu hala üzerinde daha fazla çalışmayı gerektirmektedir (Palmisano vd. 2007b, Augugliaro vd. 2015). Organik sentezlerdeki seçiciliğin yükseltilebilmesi için hem uygun katalizörlerin sentezine hem de yeni yöntemlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Yurdakal vd. (2009) tarafından suda gerçekleştirilen bir fotokatalitik çalışmada laboratuvar sentezi rutil fazlı TiO_2 katalizörleri ile para substitüe benzil alkollerin karbonil bileşiklerine fotokatalitik yükseltgenmesi incelenmiştir. Benzen halkasını elektronca zenginleştiren gruplar varlığında hem aktivite hem de ürün seçiciliği yüksek iken, elektron çekici gruplar varlığında tersi gözlenmiştir. 4-Metoksibenzil alkolün (4-MBA) suda fotokatalitik seçici yükseltgenmesinden %50 dönüşümde, *p*-anisaldehit (PAA) %74 seçicilik değeriyle sentezlenmiştir (Şema 2.1). Çalışma sonucunda laboratuvar sentezi, amorf karakterde katalizörlerin, ticari katalizörlere göre çok daha seçici olduğu belirlenmiştir.



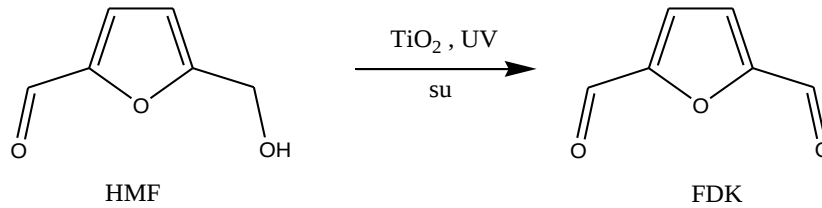
Şema 2.1 4-MBA'nın fotokatalitik yükseltgenme tepkimesi.

Önemli bir aldehit olan vanilinin sudaki sentezi de yine fotokatalitik olarak, laboratuvar sentezi TiO_2 katalizörleri varlığında trans-ferulik asit ve vanil alkolün yükseltgenmesi ile gerçekleştirilmiştir (Şema 2.2). Bu tepkime için seçicilik değerleri sırasıyla %12 ve %21 bulunmuştur (Augugliaro vd. 2012).



Şema 2.2 Trans-ferulik asit ve vanil alkolün fotokatalitik yükseltgenmesiyle vanilin sentezi tepkimesi.

5-Hidroksimetil-2-furfural (HMF) kullanılarak, önemli bir ara ürün olan 2,5-furandikarbaldehit (FDK) fotokatalitik sentezi de (Şema 2.3) düşük kristalinitedeki laboratuvar sentezi anataz, rutil ve brukit TiO_2 'lerle UVA ışığı altında suda gerçekleştirilmiş ve seçicilik en fazla %22 (%20 dönüşüm için) bulunmuştur (Yurdakal vd. 2013). Bu değer, ticari TiO_2 katalizörlerin değerinden iki kat daha yüksektir.



Şema 2.3 HMF'den fotokatalitik yükseltgenmesiyle FDK sentezi.

FEK sentez çalışmaların sayısı, fotokatalitik sentez çalışmalarıyla karşılaştırıldığında çok azdır (Augugliaro vd. 2015). İlk FEK sentez çalışması asetonitril içerisinde 4-metoksibenzil alkolden (4-MBA) p-anisaldehit (PAA) sentezi üzerinedir (Palombari vd. 2002). Sentezde kullanılan fotoanotlar, termal ve anodik yükseltgenme yöntemleriyle hazırlanan (ve ısı muameleye tabi tutulan) anataz ve rutil fazdaki TiO_2 kaplı Ti

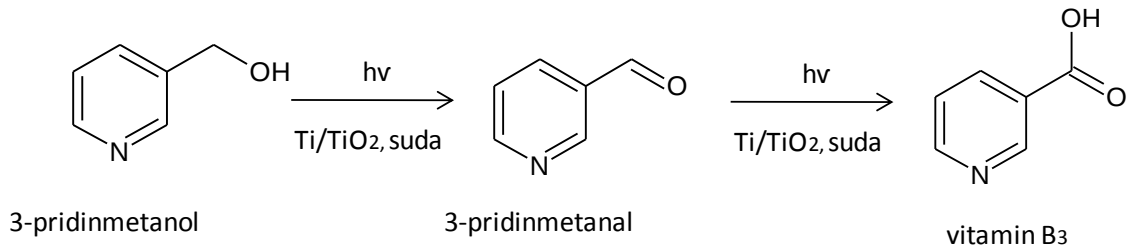
levhalardır. Çalışma sonucunda %100 seçicilik ile PAA sentezlenmiştir. Aynı FEK sentez tepkimesi çözücü olarak suyun kullanılmasıyla da gerçekleştirilmiştir. Ancak suda gerçekleştirilen tepkimede bulunan akım yoğunluğu değeri asetonitrile göre yaklaşık 4 kat (%92 den, %23'e), verim değeri ise 3 kat (%27' den %10'a) azalmıştır. Son zamanlarda gerçekleştirilen bir FEK çalışmasında p-anisaldehitin (PAA) sentezi suda, UVA ışığı altında üç elektrotlu kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada fotoanot olarak kullanılan Ti levhalar hazırlanırken, $TiCl_4$ çözeltileri kullanılarak "dip-coating" yöntemi ile ince film halinde TiO_2 kaplanmış, sonrasında bu levhalar farklı sıcaklıklarda (400-700 °C) ısı muameleye tabi tutulmuştur. Bunun yanında bazı fotoanotlar da Ti levhanın doğrudan oksidasyonu işlemi ile hazırlanmıştır. PAA'nın FEK yöntemi ile sentezinde, 4-MBA dönüşüm aktivitesi ve aldehit oluşum seçiciliği dikkate alınarak kullanılan fotoanot hazırlama yöntemi, ısı muamele sıcaklığı ve gerilim değerleri optimize edilmiştir. 0,75 V gerilim değerinde karşıt elektrot olarak doymuş kalomel elektrot kullanıldığında çok yüksek aktivite ve seçicilik değerleri bulunmuştur. Örnek olarak 500 °C'de kalsine edilmiş titanyum levha ile gerçekleştirilen tepkimenin başlangıç hızı 0,1507 mM/sa ve PAA seçiciliği değeri %85'tir. Diğer yandan dip-coating yöntemiyle ince film halinde TiO_2 kaplanarak hazırlanan ve 700 °C'de kalsine edilen levha ile gerçekleştirilen tepkimede ise başlangıç hız değeri 0,1399 mM/sa, seçicilik değeri ise %90 olarak belirlenmiştir (Özcan vd. 2013).

Metal oksit nanoparçacıkların yanı sıra, metal oksit nanotüpler de son yıllarda çok yönlü araştırmaların yapıldığı malzemeler arasındadır. Bunların en önemlilerinden biri TiO_2 nanotüplerdir ve güneş pillerinden, karbon dioksitin indirgenmesi ve bozunma tepkimelerine kadar çok geniş alanda kullanım alanı bulmuştur (Mor vd. 2006, Roy vd. 2011).

TiO_2 nanotüplerin hazırlanmasında en çok kullanılan yöntem anodik yükseltgenmedir. TiO_2 levhanın yüzeyinde, elektrokimyasal anodizasyon ile TiO_2 nanotüp kaplanarak hazırlanan elektrotların kullanıldığı bir çalışmada bisfenol A'nın atık sulardan bozundurulması uzaklaştırılması gerçekleştirilmiştir (Brugnera vd. 2010). Yine başka bir çalışmada metilen mavisi ve rodamin B'nin Pd katkılı TiO_2 nanotüp kaplı elektrotlarla FEK bozunmaları gerçekleştirilmiştir (Zhang vd. 2012). Yukarıdaki örneklerde

görüldüğü gibi TiO₂ nanotüp kaplı elektrotlarla gerçekleştirilen çalışmalar genellikle kirliliklerin bozundurulması şeklindedir. Ancak bu nanotüp TiO₂ kaplı Ti elektrotlarla ve bunların Pt katkılılıları ile sadece son çalışmamızda FEK olarak 5-hidroksimetil-2-furfural'dan 2,5-furandikarbaldehit sentezlenmiştir (Özcan vd. 2016). Nanotüp TiO₂ kaplı fotoanotlar, termal yükseltgenmiş olanlardan çok daha iyi fotoaktivite göstermiştir. Pt katkılı olanlar ise ürün seçiciliğinde önemli bir iyileşmeye sebep olmuştur. Ayrıca sadece Pt katkılı fotoanotlar varlığında, Pt katkısızlara kıyasla, 5-formil-2-furoik asit de bir diğer ara ürün olarak belirlenmiştir.

Vitamin B₃ genellikle vitamin eksikliğinin önlenmesi ve tedavisinde kullanılır. Endüstriyel olarak piridin karboksilik asitlerin üretimi, pikolinik türevlerin nitrik asit, permanganat veya kromik asit ile vanadyum-titanyum-zirkonyum oksit destekli katalizörlerle yüksek basınçta gerçekleştirilmektedir. Çözücü olarak suyun, yükseltgen olarak havadaki oksijenin kullanıldığı koşullarda fotokatalitik veya FEK sentezler, çevre dostu sentez olarak adlandırılabilir. Fotokatalitik olarak TiO₂ fotokatalizörlerle 3-piridinmetanolün (Spasiano vd. 2015) ve türevlerinin (Alfe vd. 2014) aldehit ve asitlerine seçici yükseltgenmesi suda, asidik ve oksijensiz ortamda gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda bakır (II) iyonlarının elektron tutucu olarak kullanılması ile hidroksil radikali oluşumu artırılmıştır. Böylece reaksiyon hızı artırılmak istenmiştir. Bu çalışmalardan farklı olarak oksijenli ortamda ve geliştirilen Pt katkılı toz TiO₂'lerle fotokatalitik vitamin B₃ sentezi üzerine Yurdakal vd. tarafından bir çalışma gerçekleştirilmiştir (Yurdakal vd. 2017). İlgili çalışmada Pt katkılamanın ve pH'ın vitamin B₃ sentezine etkisi oldukça önemli bulunmuş ve yüksek seçicilikte vitamin B₃ sentezi gerçekleştirilmiştir. Şema 2.4' te ilgili reaksiyon gösterilmiştir (Yurdakal vd. 2017).



Şema 2.4 3-Piridinmetanolün fotoelektrokatalitik olarak yükseltgenmesi ile vitamin B₃ (3-piridinmetanoik asit) sentezi.

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Ti Levhaların Hazırlanması

Levhaların yüzeyini pürüzsüz yapmak için 5,0 cm x 8,0 cm x 1,0 mm (en x boy x kalınlık) boyutlarındaki Ti levhalar sırasıyla 800, 1000, 1200 ve 1500 dereceli zımpara kağıtları ile zımparalanmış ve ardından aseton, etanol ve saf su içinde ultrasonik banyoda (her çözücü için 10 dakika) temizlenmiştir. Ti levhalar 30 saniye boyunca kütlece %4 HF, %31 HNO₃ ve %65 saf su içeren bir çözelti ortamında kimyasal olarak da temizlenmiştir. Sonra Ti levhalar tekrar 10 dakika saf su içinde ultrasonik banyoda temizlenmiş ve oda sıcaklığında kurutulmuştur.

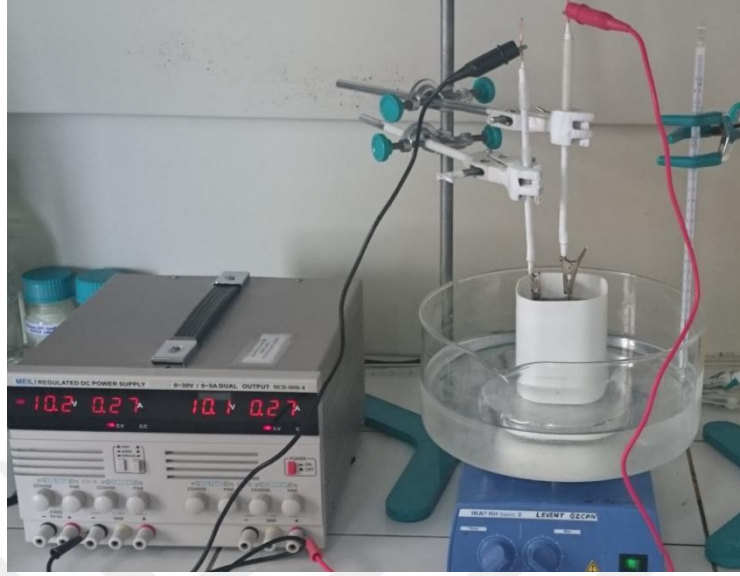
3.2 Termal Yükseltgenme ile Fotoanotların Hazırlanması (Ti/TiO₂)

Bu fotoanot, bir Ti levhanın hava atmosferinde ve 500 °C’de (sıcaklık artış oranı: 3 °C/dk) kül fırınında (Protherm, PLF-110/10 model) termal yükseltgenmesiyle hazırlanmıştır. Bu anot, 500 °C’de 3 saat süre ile tutulmuş ve sonuçta nanotüp içermeyen TiO₂ filmi oluşturulmuştur. Bu levha Ti/TiO₂-500 olarak kodlanmış olup, koddaki “500” yakma (calcination) sıcaklığını ifade eder.

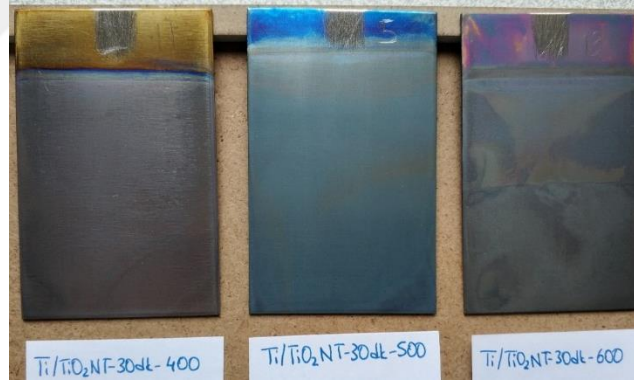
3.3 Anodik Yükseltgenme ile Nanotüp Yapısında TiO₂ Levhaların Hazırlanması (Ti/TiO₂-NT-Xsa-Y)

Anodik yükseltgenme işleminin gerçekleştirileceği çözelti, hacimce %2 saf su ve %98 etilen glikol içeren çözeltide NH₄F’ün kütlece %0,3 olacak şekilde çözündürülmesi ile hazırlanmıştır. Bu elektrolit çözelti içine daldırılan elektrotlara 32 V sabit gerilimin belli bir süreyle uygulanmasıyla bu anodik yükseltgenme işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1). Bu işlem ile Ti levha yüzeyinde amorf yapıda TiO₂ nanotüpler oluşturulmuştur. Oluşan amorf yapının kristallenmesi için levhalar 500 °C’de (sıcaklık artış oranı: 3 °C/dk) bir kül fırınında 3 saat süreyle yakılmıştır. Farklı kristalinitelerde (ve fazlarda) TiO₂’lerin eldesi için elektrotların bir kısmı ayrıca 400 ve 600 °C sıcaklıklarda da ısıtılma işlemi tabi tutulmuştur. Hazırlanan levhalar Ti/TiO₂-NT-Xsa-Y şeklinde kodlanmış olup, burada X anodik yükseltgenme süresini saat cinsinden (sa) ve Y yakma sıcaklığını

(°C) göstermektedir. Levhaların resimleri Şekil 3.2’de gösterilmektedir.



Şekil 3.1 Ti yüzeyinde nanotüp yapıda TiO_2 'ler oluşturmak için anodik yükseltgenme işleminin uygulandığı iki elektrotlu sistemin resmi.



Şekil 3.2 Hazırlanan fotoanotların toplu resimleri.

3.4 Fotoanotların Karakterizasyonu

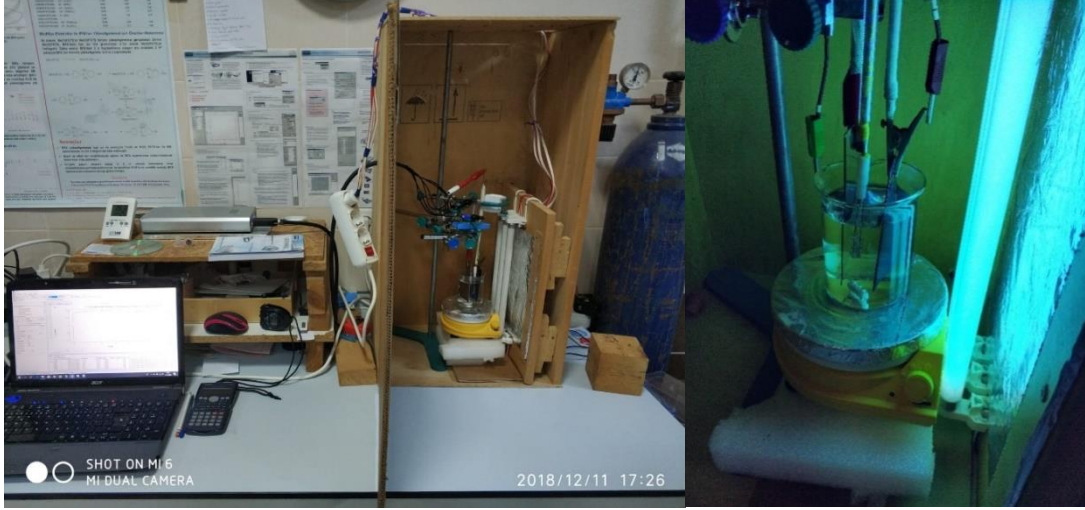
Üretilen fotoanotların yüzeyindeki TiO_2 'lerin kristal fazlarının belirlenmesi için $\text{Cu K}\alpha$ radyasyonlu ($1,544 \text{ \AA}$) Shimadzu marka (XRD-6000 model) X Işını Kırınımı (XRD) difraktometresi kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri FEI marka NanoSEM 650 model cihaz ve Carl Zeiss ULTRA Plus cihazlarıyla gerçekleştirilmiştir. Fotoanotlardan kazınan TiO_2 'ler ince bir altın filmiyle kaplanmış ve ardından SEM analizleri alınmıştır. Şekil 4.9a ve 4.10c,d'deki SEM görüntüleri ise levhaların doğrudan ve altın filmi ile kaplamadan yapılmıştır. SEM görüntüleri TLD ve/veya CBS dedektörleri kullanılarak alınmıştır.

Fotoanotların fotoakım performansları kronoamperometrik olarak UVA ışığı altında belirlenmiştir. Fotoakım değerlerinin belirlendiği elektrolit ortamı, aşağıda bahsedilen FEK bozundurma deneyleri ortamı ile aynıdır.

3.5 Fotoelektrokatalitik Deney Sistemi

FEK ve EK deneyleri bilgisayar kontrollü potansiyostat-galvanostat (Ivium, Vertex model) cihazına bağlı 3 elektrotlu elektrokimyasal sistemde gerçekleştirilmiştir. Sistemde çalışma elektrodu olarak Ti/TiO_2 fotoanotlar, karşıt elektrot olarak Ti levha ve referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak kullanılan fotoanotların $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ 'lik kısmı çözelti içerisine daldırılmaktadır. FEK ve FK deneylerinde ışık kaynağı olarak maksimum dalga boyu 365 nm olan 8 W 'lık 3 adet UVA floresan lambalar kullanılmıştır. FEK ve EK deney düzeneği Şekil 3.3'da UVA ışığının sırası ile kapalı ve açık olduğu durumlar için görülmektedir. Reaktör olarak kullanılan beherin sağ tarafında 8 W 'lık 3 adet UVA floresan lamba bulunmaktadır. Fotoanotlar ile ışık kaynağı arasındaki mesafe 5 cm ve bu mesafeden fotoanot yüzeyine düşen ışın şiddeti yaklaşık $26,8 \text{ W/m}^2$ 'dir. Bu değer $315\text{-}400 \text{ nm}$ arasında ölçüm yapan bir proba sahip radyometre ile (Deltaohm DO9721) belirlenmiştir.



Şekil 3.3 FEK ve EK deneylerin gerçekleştirildiği sistemin düzeneği. Sağ taraftaki resimde sistem ışık açıkken görülmektedir.

Deneye başlamadan önce FEK sistemin termodinamik dengeye gelmesi ve adsorpsiyon/desorpsiyon dengesi için (karanlıkta ve gerilim uygulanmaksızın) 10 dakika karıştırılmıştır. Ardından deneye başlanmış, FEK deneyleri sırasında da karıştırma işlemi sürdürülmüştür. UVA lambasının olduğu kabinin kapısı deney süresince kapalı tutulmuştur.

Deneyler suyun çözücü ve havadaki oksijenin yükseltgen olarak kullanıldığı çevre dostu koşullarda gerçekleştirilmiştir. Atmosferle temasta olan çözelti oksijeni havadan temin etmiştir. 3-Piridinmetanolün başlangıç derişimi 0,50 mM ve elektrolit olarak kullanılan Na_2SO_4 'ın derişimi 5 mM'dır. Bazı deneyler farklı tuz derişimlerinde (1-50 mM) gerçekleştirilmiştir. FEK deneyler 150 mL' lik borosilikat cam beher içinde 150 mL 3-piridinmetanol çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. Çözeltinin başlangıç pH değeri yaklaşık 7'dir.

3.6 Analitik Teknikler

FEK deney sistemlerinden alınan numunelerin kalitatif ve kantitatif analizleri Phenomenex Synergi 4 μm Hydro-RP 80A kolonlu bir Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) ile yapılmıştır. Kolon sıcaklığı da 40 $^{\circ}\text{C}$ 'dir. Analiz edilecek substrat ve ara ürünlerinin analizleri, bu türlerin alıkonma zamanları ve spektrumlarının bilinen standartlarla (Sigma-Aldrich, saflık $\geq 98\%$) kıyaslanması suretiyle yapılmıştır. 3-

Piridinmetanol ve yükseltgenme ürünlerinin analizi için hareketli faz %40 metanol ve %60 deiyonize su içerir. Hareketli fazın akış hızı ise $0,2 \text{ cm}^3 \text{ dk}^{-1}$ 'dir. 3-Piridinmetanol, 3-piridinmetanal ve vitamin B₃ moleküllerin HPLC kromatogramlarında alıkonma zamanları sırasıyla yaklaşık olarak 21., 27. ve 9. dakika ve bu moleküllerin analizlerinin yapıldığı dalga boyları ise sırasıyla 260, 265 ve 263 nm'dir.

Toplam Organik Karbon (TOC) analizleri Shimadzu marka TOC (TOC-LCPN model) cihazı ile mineralize olan karbondioksit miktarını belirlemek için yapılmıştır.

Ürünlerin oluşum seçiciliği (%) ve substrat dönüşümü (%) değerleri aşağıda formülize edilmiştir;

$$\% \text{ Seçicilik} = [(\text{Oluşan ürün miktarı, mmol})/(\text{Reaksiyona giren substrat miktarı, mmol})] \times 100$$

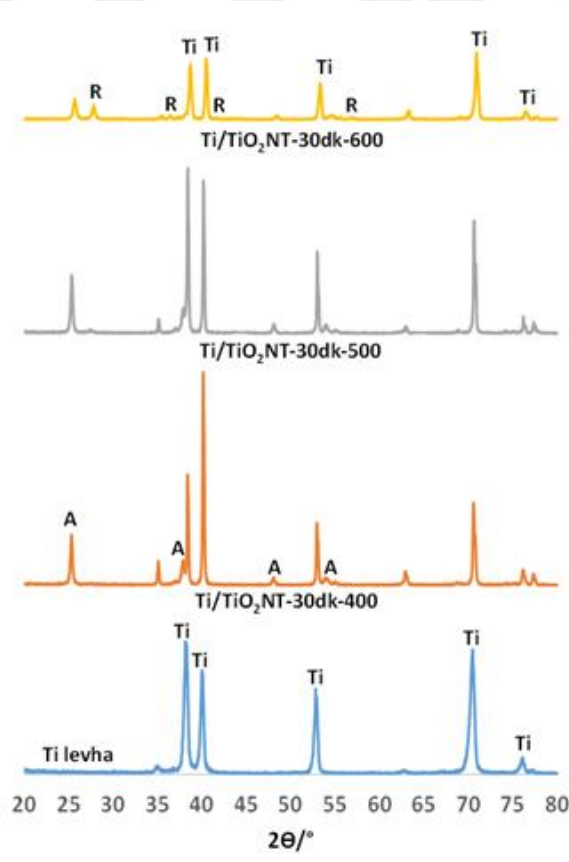
$$\% \text{ Dönüşüm} = [(\text{Reaksiyona giren substrat miktarı, mmol})/(\text{Başlangıçtaki substrat miktarı, mmol})] \times 100$$

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

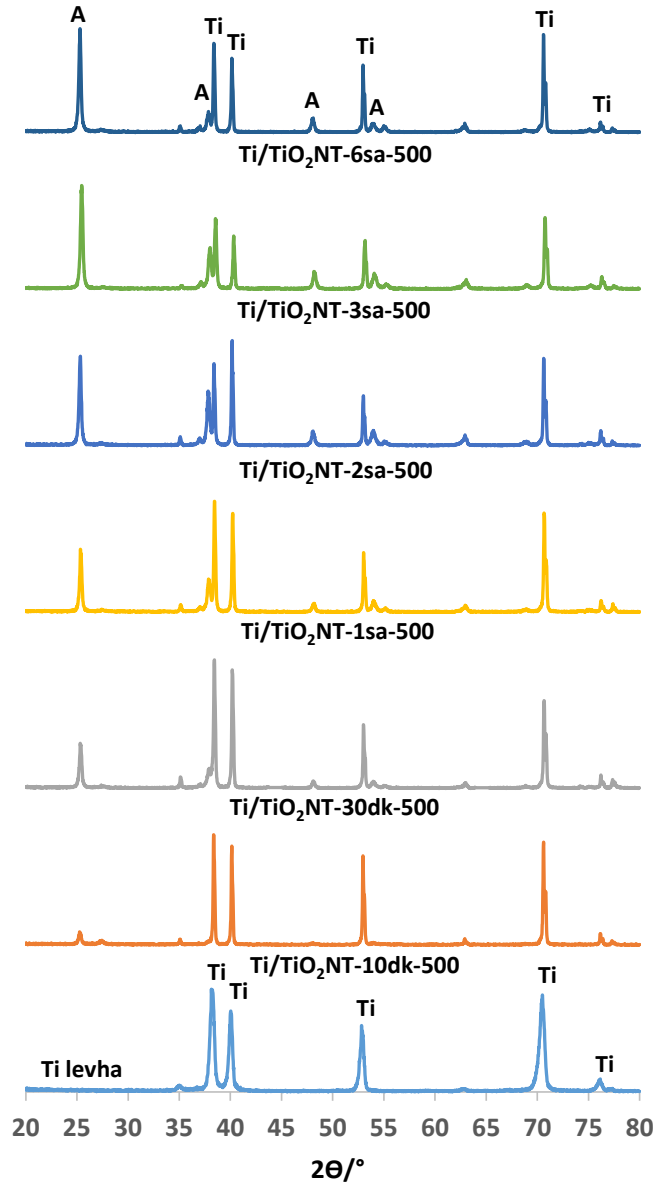
4.1 Fotoanotların Karakterizasyonu

4.1.1 X-ışını Kırınımı

Fotoanotların yüzeyindeki nanotüp yapıları TiO_2 'nin ve Ti levha plakanın XRD'leri Şekil 4.1 ve 4.2'de gösterilmiştir. $2\theta = 25,58^\circ, 38,08^\circ, 48,08^\circ, 54,58^\circ$ ve $2\theta = 27,5^\circ, 36,5^\circ, 41,0^\circ, 54,1^\circ$ ve $56,5^\circ$ deki XRD pik değerleri sırasıyla anataz ve rutil fazlara aittir (Yurdakal vd. 2012). Titanyum metalinin XRD pik değerleri $2\theta = 34,95^\circ, 38,25^\circ, 40,05^\circ, 52,90^\circ$ 'dir. Isıl muamele görmemiş elektrotlardaki TiO_2 'ler amorf karakterde olup herhangi bir XRD piki göstermemiştir (bkz Ek 1) Termal yükseltgenme ile hazırlanan Ti/TiO_2 -500 elektrodu, nanotüp yapısında olmayıp kıyaslama amaçlı kullanılmıştır. Bu elektrodun yüzeyinde rutil fazlı TiO_2 ince bir film olarak kaplıdır (bkz Ek 1).



Şekil 4.1 Farklı sıcaklıklarda (400-600 °C) ısıl muamele görmüş Ti/TiO_2 -NT-30dk-Y anotların XRD'leri. A: anataz, R: rutil, Ti: Titanyum.



Şekil 4.2 Ti/TiO₂NT-Xsa-500 fotoanotların XRD'leri.

Şekil 4.1 farklı sıcaklıklarda ısı muamele ile hazırlanmış Ti/TiO₂NT-30dk-400, Ti/TiO₂NT-30dk-500 ve Ti/TiO₂NT-30dk-600 anotlarının ve Ti plakasının XRD'lerini göstermektedir. Çizelge 4.1 anot yüzeylerindeki TiO₂ fazları, her TiO₂ fazının birincil parçacık boyutu (Scherrer denklemi ile hesaplanmıştır) ile anataz ve rutil fazlarının ana piklerinin (101) alan değerlerini bildirmektedir. Alan değerleri XRD cihazının yazılım programından hesaplanmıştır. XRD analizleri, Ti/TiO₂NT-30dk-400 fotoanodunun sadece anataz fazını içerdiğini göstermektedir. Ti/TiO₂NT-30dk-500 ise yine anataz faza sahip olmakla birlikte eser miktarda rutil faza da sahiptir. Buna karşın Ti/TiO₂NT-

30dk-600 elektrodunda ise her iki faz (anataz ve rutil) da önemli miktarda oluşmuştur. Ti/TiO₂NT-30dk-600 levhasının rutil pik (101) alanı, anataz pikininkine yakındır. Termodinamik açıdan en kararlı TiO₂ fazı rutil olduğundan, kalsinasyon sıcaklığının artışı rutil oranını artırır. Anataz ve rutil nanopartiküllerin Scherrer denkleminde elde edilen ortalama birincil parçacık boyutları, sırasıyla 21-37 nm ve 21-42 nm aralığında olup, birbirine yakındır. Bununla birlikte rutilin ortalama birincil parçacık boyutlarının güvenilirliği, piklerinin çok küçük olması nedeniyle düşüktür.

Şekil 4.2 farklı anodik yükseltgenme sürelerinde (10 dakika ile 6 saat) hazırlanmış ve 500 °C'de kalsine edilmiş nanotüp yapıları TiO₂ fotoanotlarının XRD'lerini gösterir. Anot yüzeyindeki ana TiO₂ fazı anatazdır, ancak çok küçük rutil faza ait pikler de mevcuttur. Ayrıca, XRD sonuçlarına göre anodik yükseltgenme süreleri ile anataz faza ait pik şiddeti arasında doğrusal bir ilişki vardır. Dolayısıyla XRD pik şiddeti ile Ti yüzeyindeki nanotüp uzunluğu ilişkilidir.

Çizelge 4.1 TiO₂ fazları, birincil parçacık boyutları ve XRD analizi ile belirlenen pik alan değerleri. A: Anataz; R: Rutil

Elektrot	Kristal faz	Anataz pikinin alanı (101)	Rutil pikinin alanı (101)	Anataz fazının birincil parçacık boyutu (nm)	Rutil fazının birincil parçacık boyutu (nm)
Ti/TiO ₂ NT-30dk-400	A	114	-	35	-
Ti/TiO ₂ NT-30dk-500	A + eser R	139	6,2	36	40
Ti/TiO ₂ NT-30 dk-600	A + R	68,0	43	21	28
Ti/TiO ₂ NT-10dk-500	A + eser R	34,8	12	34	35
Ti/TiO ₂ NT-1sa-500	A + eser R	178	4,2	37	42
Ti/TiO ₂ NT-2sa-500	A + eser R	276	7,2	36	36
Ti/TiO ₂ NT-3sa-500	A + eser R	337	2,8	32	21
Ti/TiO ₂ NT-6sa-500	A + eser R	316	6,3	37	30

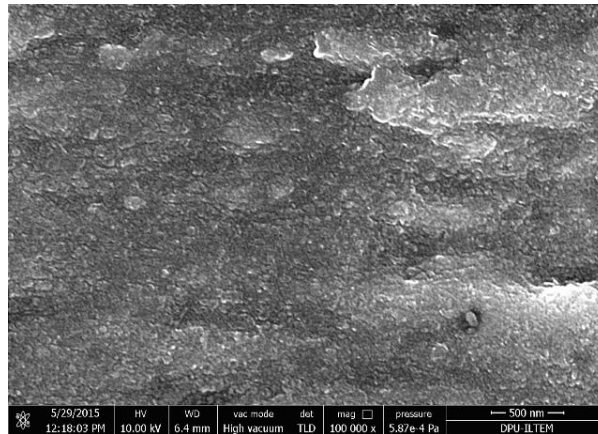
4.1.2 SEM Analizleri

SEM görüntüleri ile değerlendirilen fotoanotlar üzerindeki nanotüplerin ortalama duvar kalınlığı, iç çapı ve uzunluğu Çizelge 4.2'de verilmiştir. Nanotüplerin hazırlanmasında kullanılan anodik oksidasyon süresinin (10 dk'dan 6 saate kadar) artması ile nanotüp uzunluk değerleri de artmıştır (yaklaşık 460 nm ile 4500 nm). Bu sonuç, uzun

nanotüplerin daha şiddetli XRD piki verdiği sonuç ile uyum içindedir (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2). Anataz pikinin şiddeti, Ti/TiO₂NT-10dk-500'dan Ti/TiO₂NT-3sa-500'a kadar yükselmiş, ardından Ti/TiO₂NT-6sa-500 için çok az azalmıştır. Ti/TiO₂NT-6sa-500 anot yüzeyindeki bazı nanotüpler, çok uzun hazırlanma süresi (6saat) nedeniyle kırılmış, dolayısıyla Ti/TiO₂NT-3sa-500'den daha düşük XRD pikine sahip olmuştur (Şekil 4.2). Ti/TiO₂NT-6sa-500'in beklenenden daha az XRD şiddeti vermesi XRD dedektörünün algılama sınırı ile ilgili olabilir. Yaklaşık 2 µm'den daha uzun nanotüpler için XRD pik alanları yeterince güvenilir değildir ve pik alanı ile tüp uzunluğu arasında doğrudan bir korelasyon yapılamaz. Nanotüplerin duvar kalınlığı değerleri yaklaşık 20 nm olup, tüm levhalardaki nanotüp yapıları için birbirine yakındır. Nanotüpler dışarıdan içeriye doğru oluştuğu için, ortalama iç çap değerleri anodik yükseltgenme süresinin artışıyla artmıştır (yaklaşık 23 nm'den 45 nm'ye). Şekil 4.3 Ti/TiO₂-500 örneğinin SEM görüntüsüdür. Ti plaka üzerindeki TiO₂ filmi, nanotüp yapıda olmayıp, hafif pürüzlü bir yapıdadır.

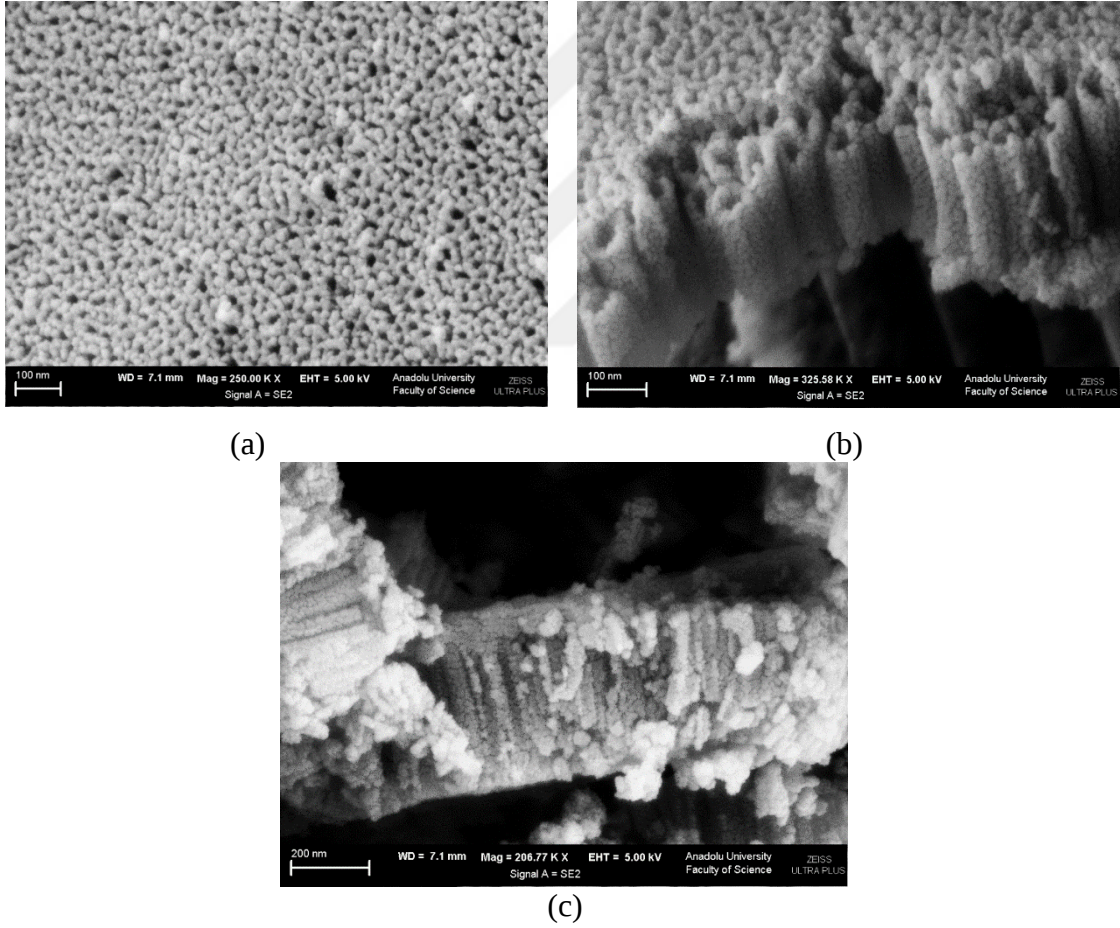
Çizelge 4.2 Bazı fotoanotlarda nanotüplerin ortalama kalınlığı iç çapı ve uzunluğu SEM görüntüleri ile değerlendirilmiştir.

Elektrot	Duvar kalınlığı (nm)	İç çap (nm)	Tüp uzunluğu (nm)
Ti/TiO ₂ NT-10dk-500	17	23	460
Ti/TiO ₂ NT-30dk-400	18	24	870
Ti/TiO ₂ NT-1sa-500	17	28	2000
Ti/TiO ₂ NT-3sa-500	22	40	2500
Ti/TiO ₂ NT-6sa-500	22	45	4500



Şekil 4.3 Ti/TiO₂-500 fotoanoduna ait SEM görüntüleri. Büyütme: 100 kx.

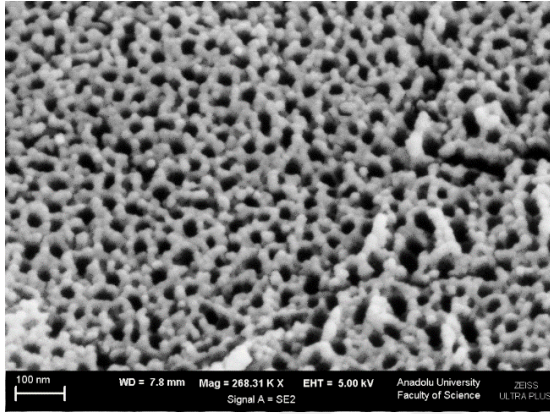
Şekil 4.4 Ti/TiO₂NT-10dk-500 fotoanoduna ait SEM görüntülerini vermektedir. SEM görüntülerini alabilmek için, levhaların üzerindeki nanotüpler stup'ın üzerine spatül ile kazınarak alınmıştır. Yan kesit görüntülerindeki kırıklar bu yüzden oluşmuştur. Şekil 4.4a fotoanodun üstten görüntüsü iken, Şekil 4.4b,c yan kesit görüntüleridir. Fotoanot en kısa süreli anodik yükseltgenme ile hazırlandıkları için, nanotüp uzunluğu da en kısadır; yan kesit görüntüsüne göre yaklaşık 460 nm'dir. En kısa nanotüp boyuna sahip olduğu XRD pik şiddetinin kısılalığından da görülmüştür. Yaklaşık nanotüp dış çapı 57 nm, iç boşluk çapı 23 nm ve nanotüp duvar kalınlığı ise 17 nm'dr. Nanotüpler levha üzerinde oldukça homojen olarak dağılım göstermiştir. Şekil 4.4b'deki yan kesit görüntüsünden nanotüpün oluşmuş olduğu nettir.



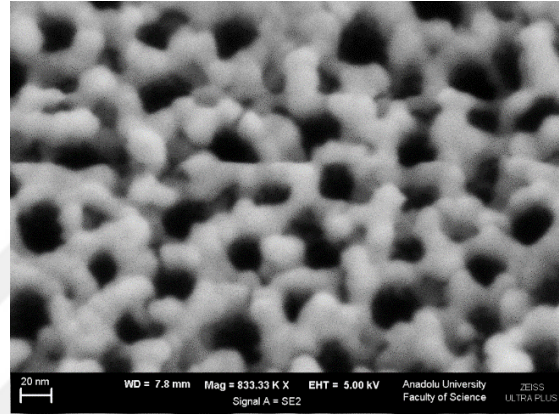
Şekil 4.4 Ti/TiO₂NT-10dk-500 fotoanoduna ait SEM görüntüleri.

Şekil 4.5 Ti/TiO₂NT-30dk-400 fotoanoduna ait SEM görüntülerini vermektedir. Şekil 4.5a ve 4.5c sırasıyla üst ve yan kesit görüntülerine aitken, Şekil 4.5b ve 4.5d aynı görüntülerin daha fazla büyütülmüş halleridir. Bu fotoanot için de nanotüplerin levha

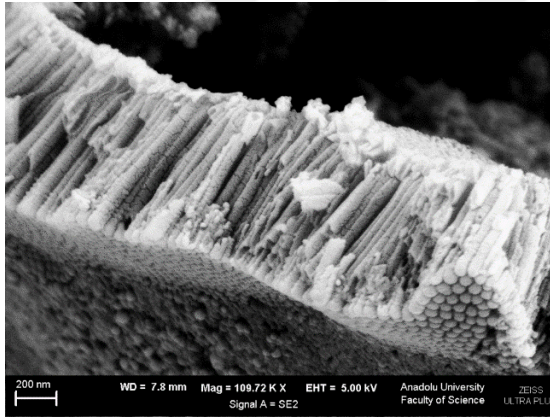
üzerine dağılımları homojendir. Yan kesit görüntüsünden, nanotüp uzunluğu yaklaşık 870 nm olup, beklenildiği gibi nanotüp uzunluğu Ti/TiO₂NT-10dk-500 fotoanoduna ait olandan daha uzundur. Şekil 4.5c'deki yan kesit görüntüsünden nanotüplerin ağzı kapalı olan dip kısımları da görülmektedir. Şekil 4.5d'den nanotüp yapılarının TiO₂ aglomerlerinden oluştuğu belirgindir. Bu levhadaki yapıların nanotüp dış çapı 47-58 nm, iç çapı yaklaşık 24 nm ve duvar kalınlığı ise yaklaşık 18 nm'dir.



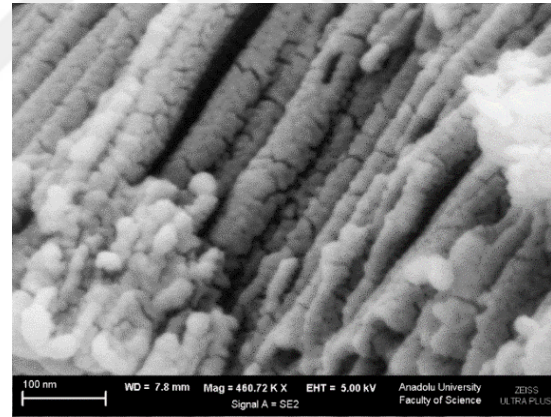
(a)



(b)



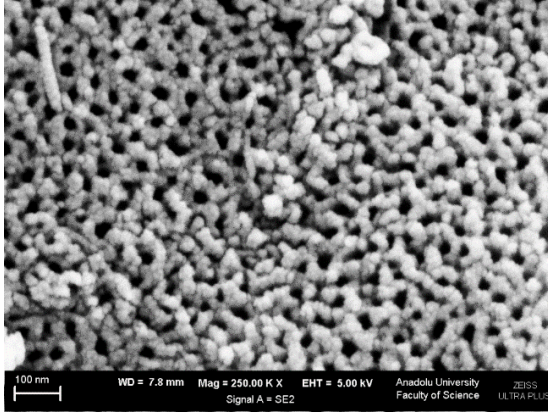
(c)



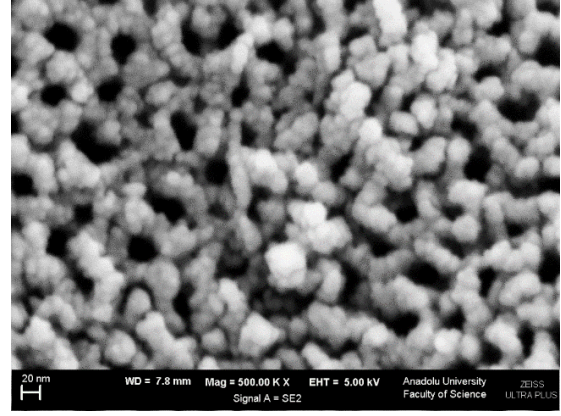
(d)

Şekil 4.5 Ti/TiO₂NT-30dk-400 fotoanoduna ait SEM görüntüleri.

Şekil 4.6 Ti/TiO₂NT-30dk-600 fotoanoduna ait SEM görüntülerini, sırasıyla 250 kx ve 500 kx büyütme için vermektedir. Nanotüpler levha yüzeyinde homojen dağılımlıdır. Şekil 4.6b'de TiO₂ aglomerleri belirgindir. Nanotüp duvar kalınlığı yaklaşık 23 nm ve iç çapı yaklaşık 34 nm'dir. İç çapın diğer nanotüplerden daha yüksek olması, yüksek ısı muamele ile TiO₂ kristalinitesinin artmasından kaynaklıdır.



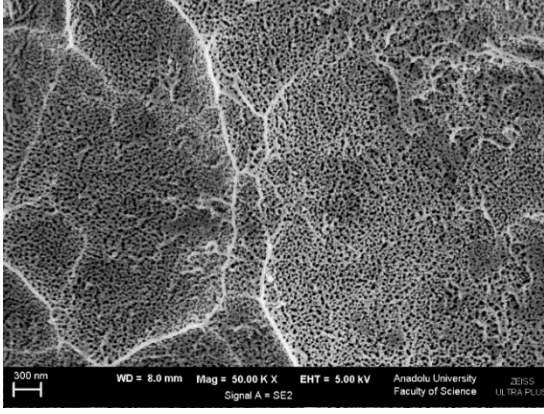
(a)



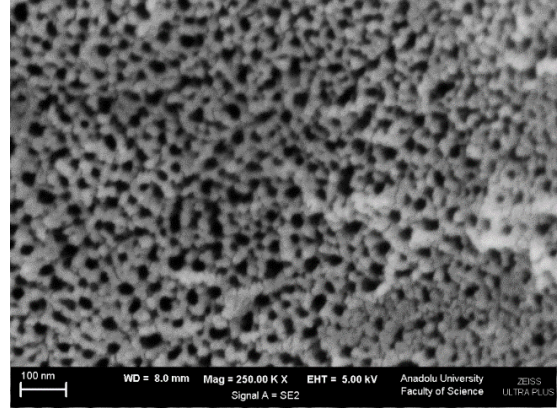
(b)

Şekil 4.6 Ti/TiO₂NT-30dk-600 fotoanoduna ait SEM görüntüleri.

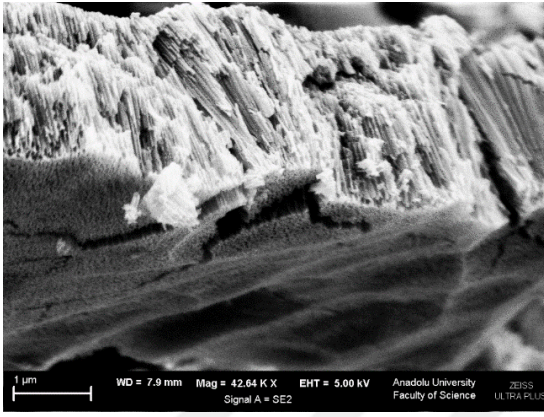
Şekil 4.7 Ti/TiO₂NT-1sa-500 fotoanoduna ait SEM görüntülerini vermektedir. Şekil 4.7a ve 4.7c sırasıyla üst ve yan kesit görüntülerine ait iken, Şekil 4.7b ve 4.7d aynı görüntülerin daha da büyütülmüş halleridir. Şekil 4.7a levha yüzeyinde oldukça geniş bir alanı göstermektedir ve bu görüntüye göre geniş bir alan için de nanotüplerin levha üzerine dağılımları homojendir. Yan kesit görüntüsünden bu levha için nanotüp uzunluğu yaklaşık 2 µm olarak belirlenmiştir. Nanotüp dış çapı yaklaşık 66 nm, iç çapı yaklaşık 28 nm ve duvar kalınlığı yaklaşık 17 nm'dir.



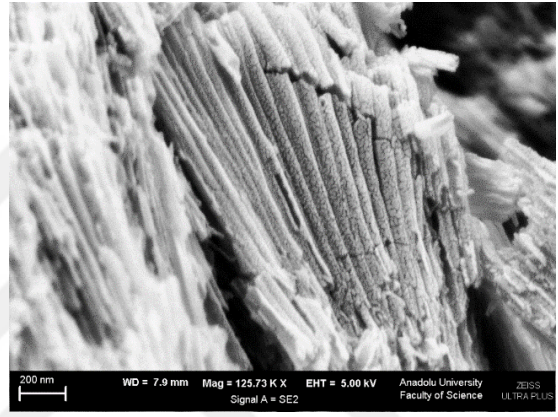
(a)



(b)



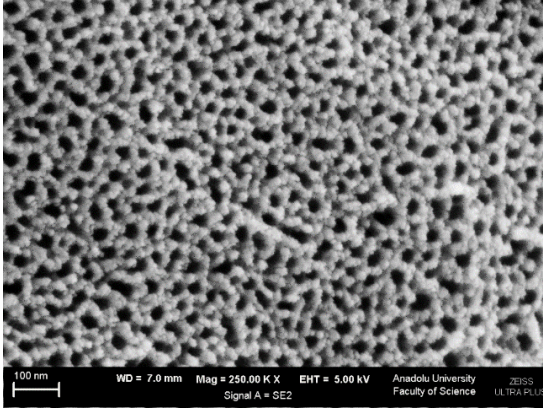
(c)



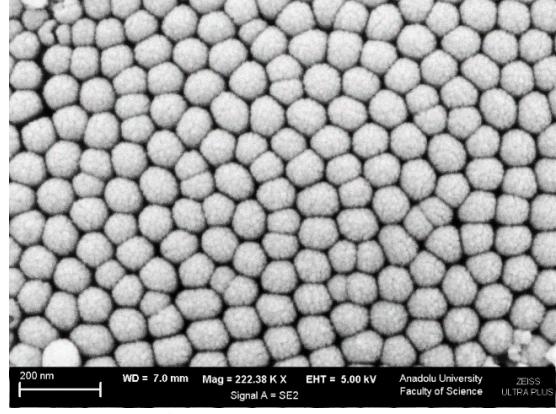
(d)

Şekil 4.7 Ti/TiO₂NT-1sa-500 fotoanoduna ait SEM görüntüleri.

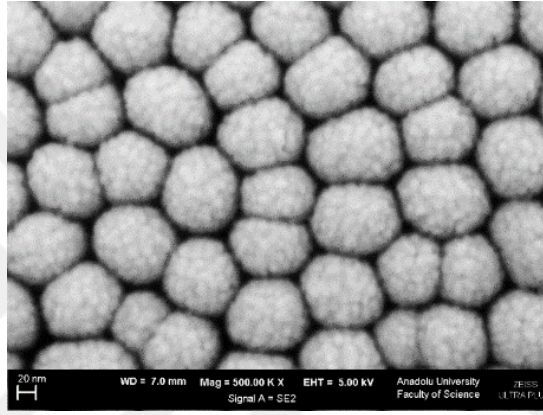
Şekil 4.8 Ti/TiO₂NT-2sa-500 fotoanoduna ait SEM görüntülerini vermektedir. Bu elektrot yüzeyi de homojen dağılım gösterir. Nanotüplerin dipten görünümü Şekil 4.8b ve 4.8c’de verilmiş olup, dipten kopan parçanın görüntüsü olduğu için bu tüplerin ağzı kapalıdır. Nanotüplerin dipteki çap ölçüleri birbirinden farklılık göstermektedir. Her bir tüpün TiO₂ aglomerinden oluştuğu da açıktır.



(a)



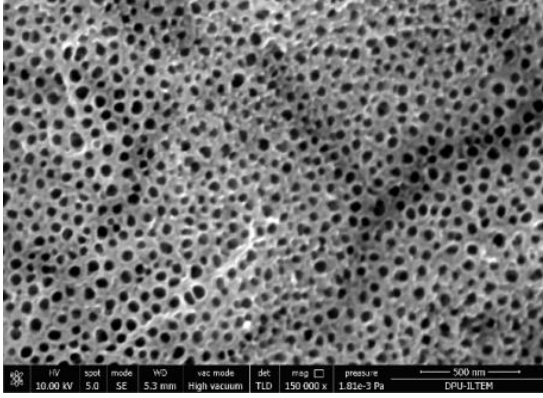
(b)



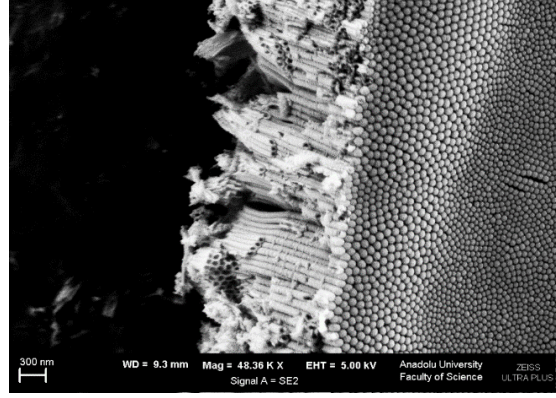
(c)

Şekil 4.8 Ti/TiO₂NT-2sa-500 fotoanoduna ait SEM görüntüleri.

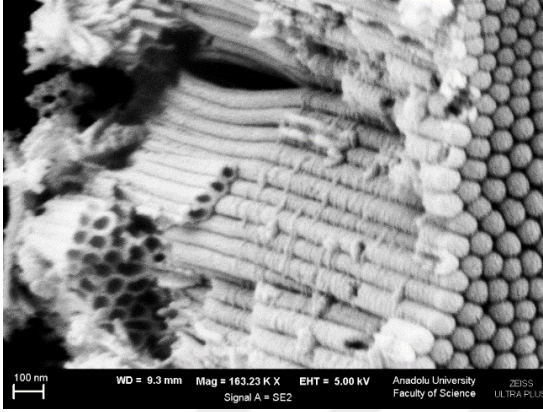
Şekil 4.9 Ti/TiO₂NT-3sa-500 fotoanoduna ait SEM görüntülerini vermektedir. Şekil 4.9a’ daki nanotüpler homojen dağılımlıdır. Anot üzerindeki koyu renkli kısımlar mekanik olarak zayıf kısımlardır. Şekil 4.9b’deki nanotüplerin dip görüntüsünden (taban kısmı) elektrodun geniş bir alanındaki homojen dağılım görülmektedir. Şekil 4.9c’deki orta bölgeden kırılan nanotüplerin görüntüsünden, bu bölgelerde bile nanotüp yapısının devam ettiği ve düzgün dağılımlı olduğu belirgindir. Yan kesit görüntüsünden (Şekil 4.9d) bu levhaya ait nanotüp uzunluğu yaklaşık 2,5 μm ’dir. Şekil 4.9e, dibe çok yakın bölgeden alındığı belirgindir. Çünkü nanotüp oluşumu levhanın üst kısmından Ti yüzeyini delerek derinleşmektedir. Bu yüzden derinleştikçe de nanotüp iç hacmi küçülür. Şekil 4.9e’deki görüntüdeki nanotüp iç çapları oldukça küçük olup birkaç nm ile 30 nm arasında değişmektedir.



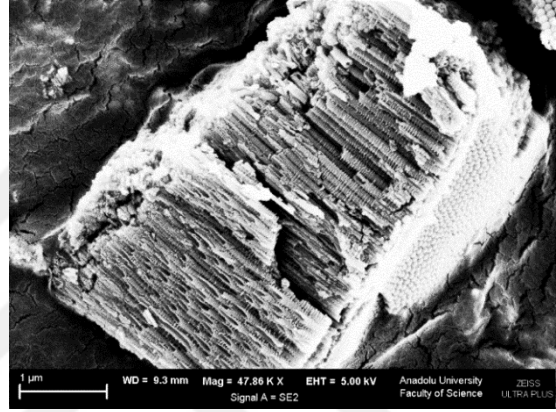
(a)



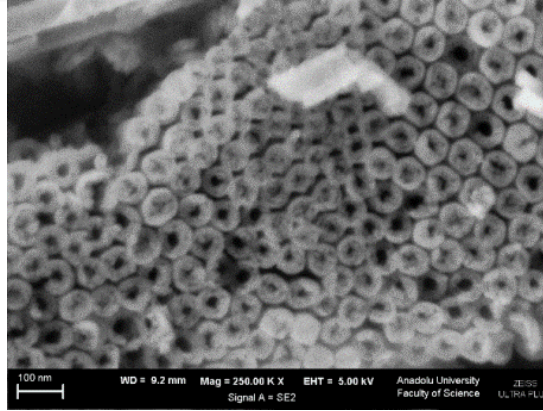
(b)



(c)



(d)



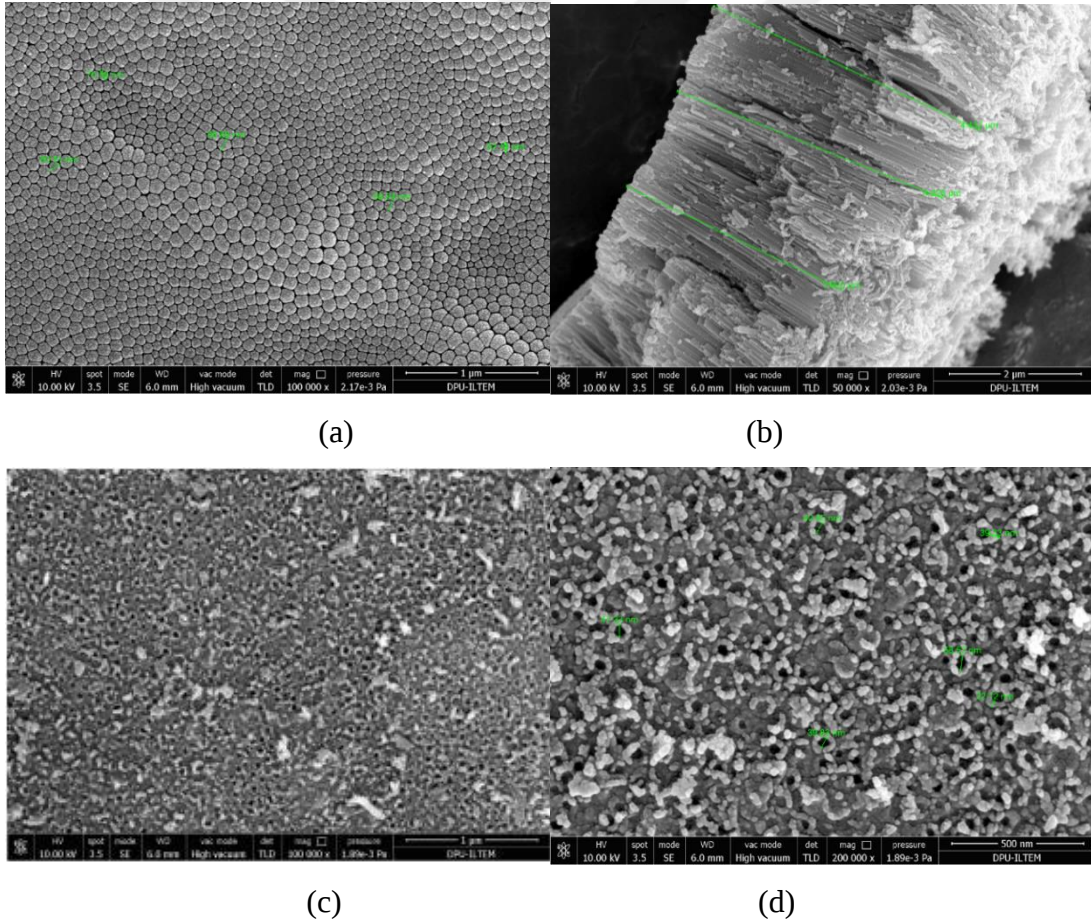
(e)

Şekil 4.9 Ti/TiO₂NT-3sa-500 fotoanoduna ait SEM görüntüleri.

Şekil 4.10 Ti/TiO₂NT-6sa-500 fotoanoduna ait SEM görüntülerini vermektedir. Şekil 4.10a, nanotüp yapılarının alttan görüntüsünü göstermektedir. Tüm fotoanot yüzeyi hiç boşluk kalmayacak şekilde nanotüplerle kaplanmıştır. Her bir nanotübün çapı birbirinden farklı boyuttadır. İlgili resimde genellikle nanotüpler 60-85 nm aralığında olmakla birlikte, bazı kısımlarda daha büyük çapta nanotüpler de mevcuttur (yaklaşık

130 nm).

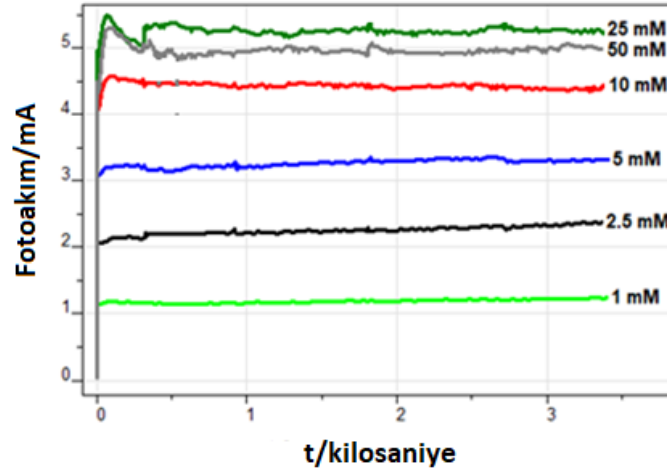
Şekil 4.10b, nanotüp yapılarının yan kesit görüntüsüdür. Bu görüntü nanotüp oluşumunun dipten yüzeye sürekli düzgün olarak devam ettiğini göstermektedir. Ortalama nanotüp uzunluğu $4,3\ \mu\text{m}$ 'dir. Şekil 4.10c ve 4.10d, nanotüp yapılarının farklı büyütmelerdeki (sırasıyla 100 kx ve 200 kx) üstten görüntüsüdür. Nanotüp yapıları açıkça belli olmakla birlikte, dipteki sürekli nanotüp dizimi, üstte görülmemektedir. Bir başka deyişle bazı nanotüplerin ağızları kapalıdır. Bu durum uzun süreli anodik yükseltgenme ile nanotüp oluşumu sırasında meydana gelmektedir (Özcan vd. 2018). Böylece fotoanodun etkin yüzey alanının daha düşük olması ve daha düşük FEK veya FK etkinliğe sebep olması muhtemeldir. Nanotüp yapılarının iç çapları yaklaşık 45 nm iken, nanotüp duvar kalınlığı yaklaşık 22 nm'dir.



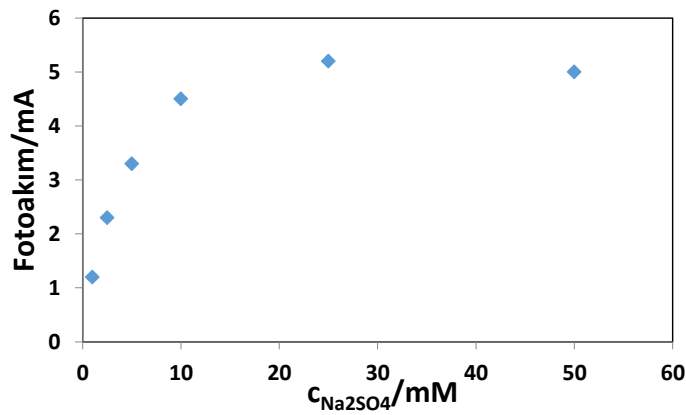
Şekil 4.10 Ti/TiO₂NT-6sa-500 fotoanoduna ait SEM görüntüleri. a) alttan (büyütme: 100 kx), b) yan kesitten (büyütme: 50 kx), c) (büyütme: 100 kx), ve d) üstten (büyütme: 200 kx).

4.1.3 Elektrokimyasal Karakterizasyonlar

Şekil 4.11 Ti/TiO₂NT-30dk-500 elektrodu ile 0,5 mM 3-piridinmetanol ve farklı derişimlerde Na₂SO₄ içeren çözeltilerde 0,50 V gerilimde gerçekleşen FEK deneyler sırasında elde edilen fotoakımları göstermektedir. Elektrolit olarak kullanılan Na₂SO₄ derişiminin 25 mM değerine kadar arttıkça, fotoakım değeri de doğrusal olarak artmaktadır (5,2 mA'e kadar). Daha yüksek elektrolit derişiminde ise pek değişmemektedir. Ayrıca 5 veya 10 mM gibi düşük Na₂SO₄ derişimlerinde bile kayda değer bir fotoakım değeri görülmektedir. Fotoakım – derişim eğrisi Langmuir adsorpsiyon izoterm eğrisine benzer.



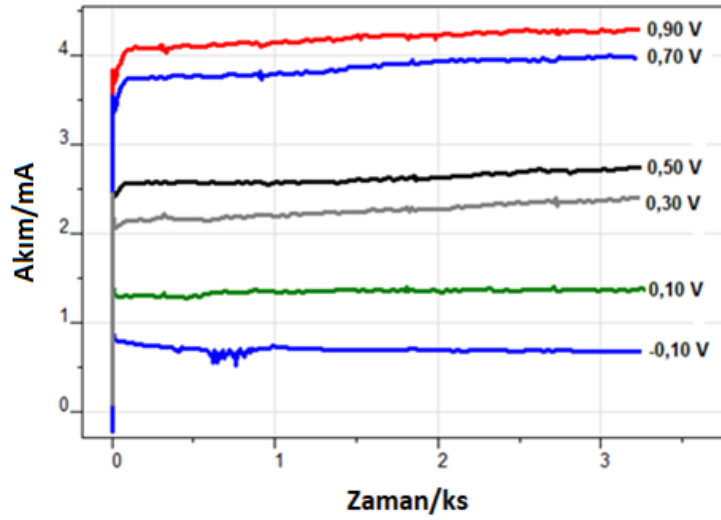
(a)



(b)

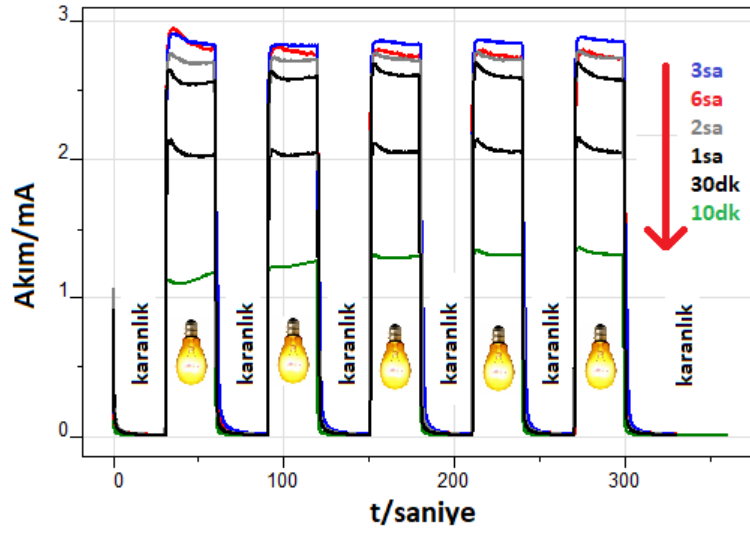
Şekil 4.11 Ti/TiO₂NT-30dk-500 elektrodu ile 0,5 mM 3-piridinmetanol ve farklı derişimlerde Na₂SO₄ çözeltide 0,50 V gerilimde elde edilen fotoakım değerleri. Uygulanan potansiyel: Ag/AgCl' e karşı 0,5 V (3 M KCl).

Şekil 4.12 Ti/TiO₂NT-30dk-500 elektrodu ile 0,5 mM 3-piridinmetanol ve 5 mM Na₂SO₄ çözeltisinde farklı gerilimlerde yürütülen FEK deneyler sırasında elde edilen fotoakımları göstermektedir. Beklenildiği gibi gerilim değerlerinin yükselmesiyle fotoakım değerleri de artmaktadır.

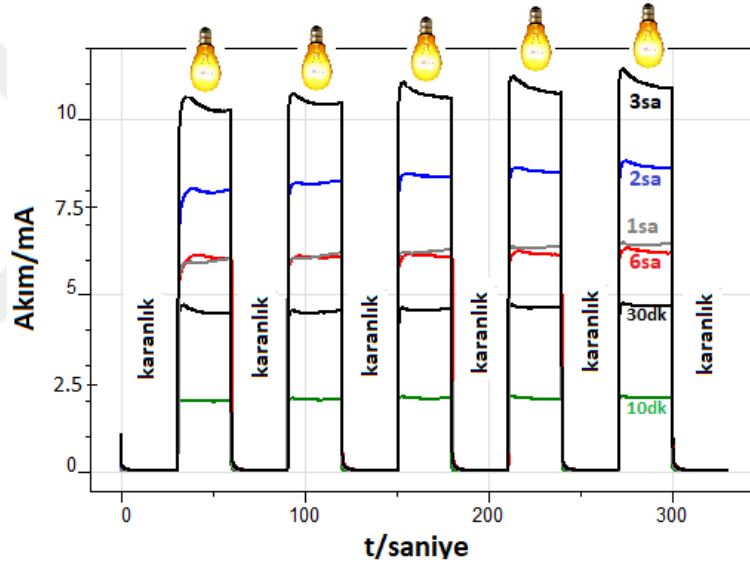


Şekil 4.12 Ti/TiO₂NT-30dk-500 elektrodu ile 0,5 mM 3-piridinmetanol ve 5 mM Na₂SO₄ çözeltisinde farklı gerilimlerde elde edilen fotoakım değerleri. (ks: kilosaniye).

Şekil 4.13 farklı anodik oksidasyon sürelerinde hazırlanan ve 500 °C'de kalsine edilen fotoanotların fotoakım-zaman grafiklerini gösterir. Ölçümler 0,5 V gerilimde 0,5 mM 3-piridinmetanol ve 5 mM Na₂SO₄ veya 50 mM Na₂SO₄ varlığında gerçekleştirilmiştir. Fotoakım değerleri ile anodik oksidasyon süresi (3 saate kadar) arasında doğrusal bir ilişki vardır. Ancak en uzun nanotüplü elektrot (Ti/TiO₂NT-6sa-500) en yüksek fotoakım değerini göstermedi. Bu beklenmedik sonuç, SEM görüntüsünün üstten görünümünde görülebileceği gibi Ti/TiO₂NT-6sa-500'ün kısmen kapalı nanotüp yapısından kaynaklanıyor olabilir. Muhtemelen UVA ışınları kapalı nanotüplerin içine ulaşamaz. 50 mM Na₂SO₄ varlığında, her anot için fotoakım değerleri arasındaki farklar (Şekil 4.13b), 5 mM tuz çözeltisi kullanıldığında gözlemlenenlerden daha önemlidir. Muhtemelen bu bulgu, yüksek iyon derişiminden kaynaklanmaktadır.



(a)

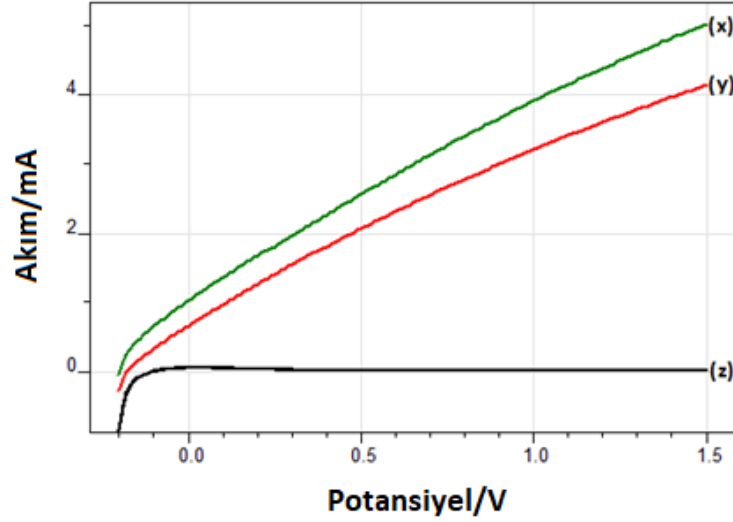


(b)

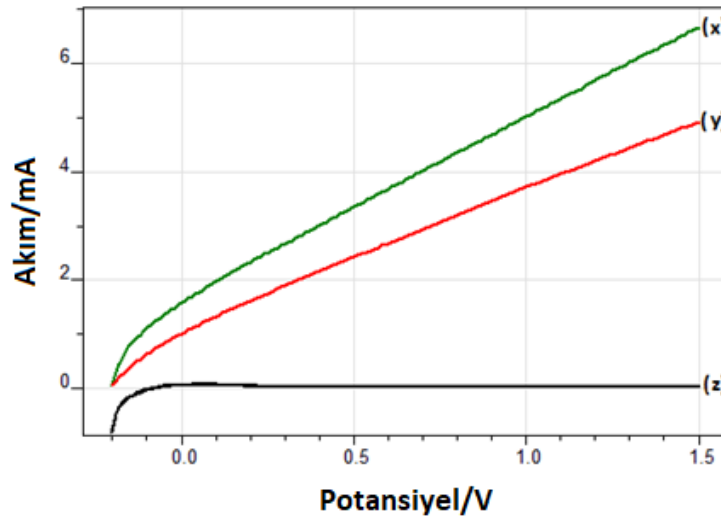
Şekil 4.13 Farklı anodik oksidasyon zamanlarında hazırlanan ve 500 °C'de kalsine edilen anotların fotoakım değerleri. Ölçümler, 0,5 V gerilimde, 0,5 mM 3-piridinmetanol ve 5 mM (a) veya 50 mM (b) Na_2SO_4 varlığında ve pH 7'de gerçekleştirildi. Uygulanan potansiyel: Ag/AgCl (3M KCl).

Şekil 4.14 çözelti içinde 3-piridinmetanol varlığında veya yokluğunda Ti/TiO₂NT-30dk-500 ve Ti/TiO₂NT-3sa-500 anotlarının akım-potansiyel profillerini gösterir. Karanlıkta akım değerleri önemli ölçüde gözlenmezken, UVA ışını altında potansiyelin artmasıyla akım değerleri doğrusal olarak yüksek değerlere ulaşır. Ti/TiO₂NT-30dk-500 ve Ti/TiO₂NT-3sa-500 ile 1,5 V değeri için sırasıyla 5 ve 7 mA akım verir. Ayrıca 3-piridinmetanol varlığında, substratın yokluğuna göre daha yüksek fotoakım değerleri

elde edildi. Ayrıca bu fark, daha uzun nanotüp yapıları anotta ($\text{Ti/TiO}_2\text{NT-3sa-500}$) daha belirgindir.



(a)

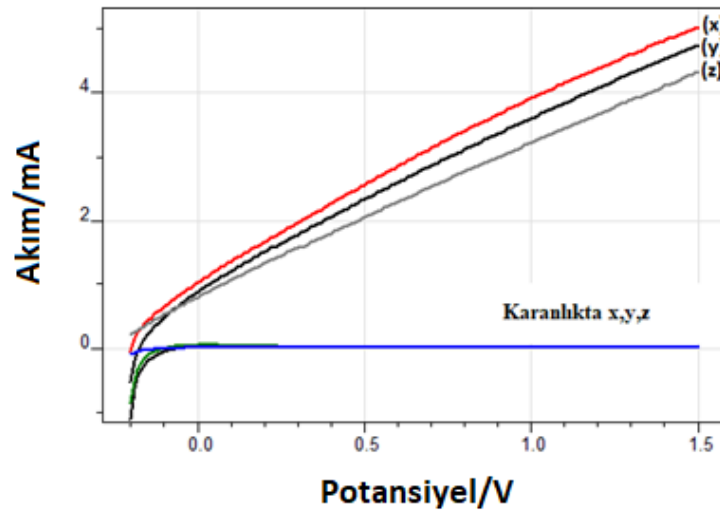


(b)

Şekil 4.14 $\text{Ti/TiO}_2\text{NT-30dk-500}$ (a) ve $\text{Ti/TiO}_2\text{NT-3sa-500}$ (b) anotlarının 0,5 mM 3-piridinmetanol varlığında (x) ve yokluğunda (y) akım-potansiyeli profilleri. $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 5 \text{ mM}$. $\text{pH} \sim 7$. z eğrileri karanlıkta (EK) ve x ve y'nin aynı deneysel koşullarında elde edildi. Referans elektrot: Ag/AgCl (3M KCl).

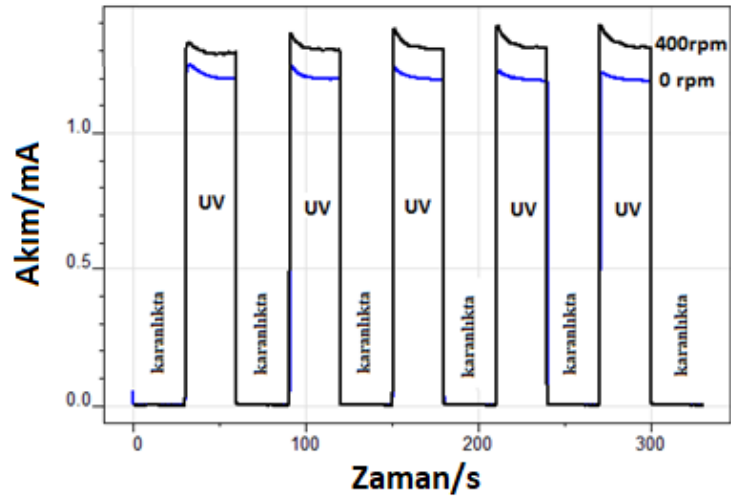
Şekil 4.15 farklı kalsinasyon sıcaklıklarında (400, 500 ve 600 °C) hazırlanan $\text{Ti/TiO}_2\text{NT-30dk-X}$ anotların fotoakım değerlerini göstermektedir. Anotların fotoakım değerleri birbirine yakındır; ancak mevcut yoğunluk sırası $\text{Ti/TiO}_2\text{NT-30dk-500} >$

Ti/TiO₂NT-30dk-400 > Ti/TiO₂NT-30dk-600 şeklindedir. Kalsinasyon sıcaklığı, TiO₂'nin hem kristal fazlarını hem de kristalinitesini etkiler. Isıl işlem sıcaklığının artmasıyla kristalinite de artar. Ti/TiO₂NT-30dk-400 ve Ti/TiO₂NT-30dk-500 anotların XRD'leri çok benzerdir (her ikisi de anataz fazdadır). Ti/TiO₂NT-30dk-600 ise önemli miktarda anataz ve rutil fazlarını içerir. Bu nedenle yüksek bir kristaliniteye sahip anataz fazı elde etmek için optimum kalsinasyon sıcaklığı 500 °C olarak belirlenmiştir.

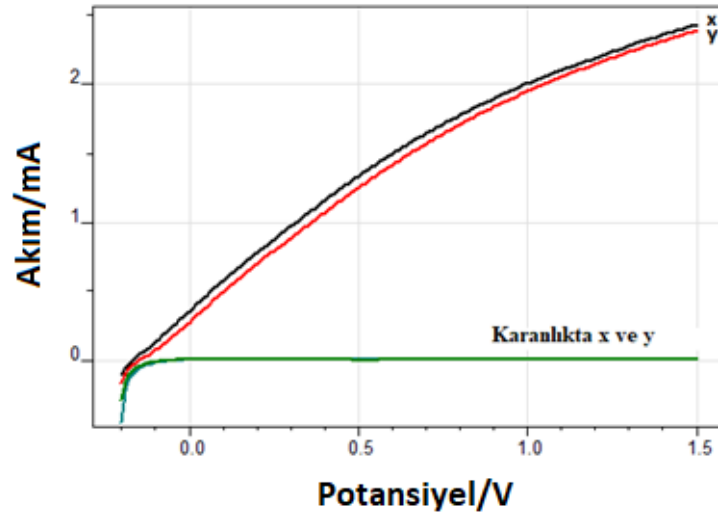


Şekil 4.15 UVA ve karanlık koşullar altında Ti/TiO₂NT-30dk-500 (x), Ti / TiO₂NT-30dk-400 (y) ve Ti/TiO₂NT-30dk-600 (z) anotların (foto)akım-potansiyel eğrileri. [Na₂SO₄] = 5 mM. Karıştırma hızı: 400 rpm. pH ~7. Tarama hızı: 10 mV·s⁻¹ Referans elektrot: Ag/AgCl (3 M KCl).

Şekil 4.16 ve 4.17 400 rpm karıştırma hızı altında ve karıştırılmadan elde edilen Ti/TiO₂-500 ve Ti/TiO₂NT-3sa-500 fotoanotların akım değerlerini göstermektedir. UVA ışması altında, karıştırılmadan ölçülene göre 400 rpm karıştırma hızında daha yüksek fotoakım değerleri gözlemlendi. Çözelti karıştırıldığında, katalizör yüzeyindeki elektrolit ve substrat adsorpsiyon oranı artar. Sonuçlar, daha yüksek yüzey alanı nedeniyle nanotüp yapıli anot (Ti/TiO₂NT-3sa-500) üzerinde, nanotüp olmayan yapıli olana göre çözelti karıştırma hızının etkisinin daha etkin olduğunu göstermiştir.

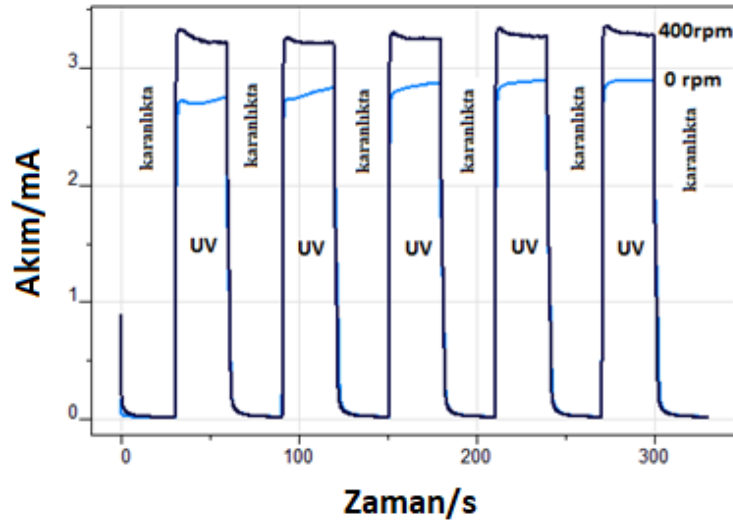


(a)

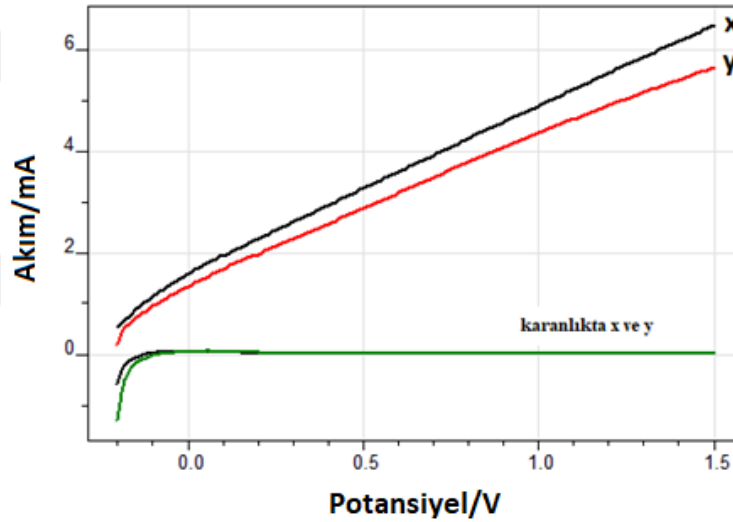


(b)

Şekil 4.16 a) 0,5 mM 3-piridinmetanol ve 0,5 V'ta 5 mM Na_2SO_4 varlığında 400 rpm karıştırma hızı (x) ve karıştırılmadan (y) Ti/TiO₂-500 elektrodunun (foto)akım davranışları. b) 0,5 mM 3-piridinmetanol ve 5 mM Na_2SO_4 varlığında 400 rpm karıştırma hızı (x) için ve karıştırılmadan (y) Ti/TiO₂-500 anodunun (foto)akım-potansiyel eğrileri. Referans elektrot: Ag/AgCl (3 M KCl).



(a)

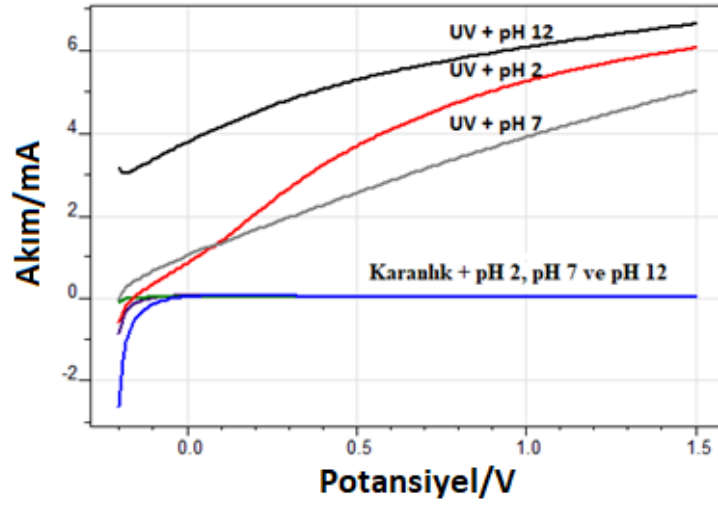


(b)

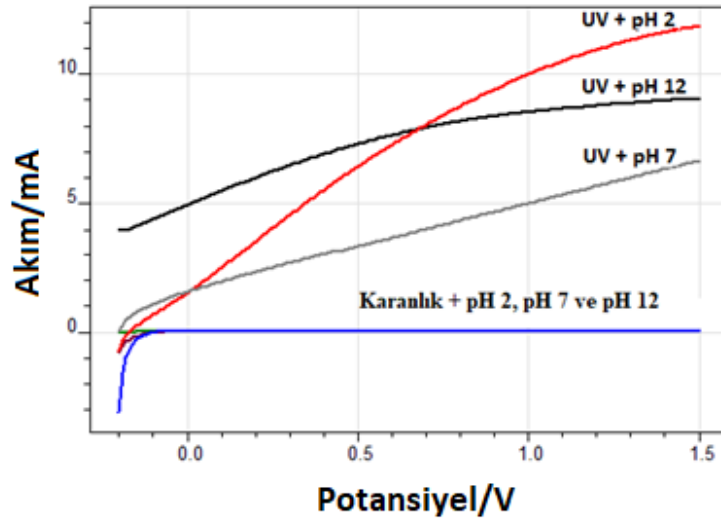
Şekil 4.17 a) 0,5 mM 3-piridinmetanol ve 0,5 V'ta 5 mM Na_2SO_4 varlığında 400 rpm karıştırma hızı (x) ve karıştırılmadan (y) Ti/TiO₂NT-3sa-500 elektrodunun (foto)akım davranışları. b) 0,5 mM 3-piridinmetanol ve 5 mM Na_2SO_4 varlığında 400 rpm karıştırma hızı (x) için ve karıştırılmadan (y) Ti/TiO₂NT-30sa-500 anodunun (foto)akım-potansiyel eğrileri. Referans elektrot: Ag/AgCl (3 M KCl).

Şekil 4.18 UVA ve karanlık koşullarda farklı pH değerleri için Ti/TiO₂NT-30dk-500 ve Ti/TiO₂NT-3sa-500 anotların (foto)akım-potansiyel değerlerini göstermektedir. pH ~2 ve pH ~12'deki fotoakım eğrileri, pH ~7'de elde edilen eğriden daha yüksektir. Ph ~2 ve pH ~12'nin yüksek akım değerleri, muhtemelen pH ayarlamak için kullanılan HCl veya NaOH'in (10 mM) elektrolit derişimine katkılarından kaynaklanmaktadır. Başka bir deyişle nötr ortamda sadece 5 mM Na_2SO_4 kullanılırken, pH 2 ve 12 için 10 mM HCl

veya NaOH'in yanında 5 mM Na₂SO₄ kullanılmıştır.



(a)



(b)

Şekil 4.18 UVA ve karanlık koşullar altında farklı pH değerlerinde Ti/TiO₂NT-30dk-500 (a) ve Ti/TiO₂NT-3sa-500 (b) anotların (foto)akım-potansiyel eğrileri. pH ~2 için [Na₂SO₄] = 5 mM ve [HCl] = 10 mM, ve pH ~12 için [Na₂SO₄] = 5 mM ve [NaOH] = 10 mM. Referans elektrot: Ag/AgCl (3 M KCl).

4.2 Fotokatalitik ve Fotoelektrokatalitik Aktivite

Aktivite kısmında yer alan tüm tablolar 3-piridinmetanolün UVA ışığı altında, Na₂SO₄ elektroliti içeren su ortamında, FEK olarak yükseltgenme deneyleri sonuçlarını göstermektedir. Bu tablolar substratın FEK yükseltgenme başlangıç hızı ($-r_0$), hız sabiti (k) ve yarılanma süreleri değerlerini ($t_{1/2}$) vermektedir. Ayrıca kullanılan elektrodun adı, %15 ve %50 dönüşüm değerleri için 3-piridinmetanal ve vitamin B₃ seçiciliği, 3 saat dönüşüm için CO₂ seçiciliği, 1 saat ve 3 saat reaksiyon süreleri için dönüşüm değerleri ve reaksiyon sonunda ölçülen pH değerlerini göstermektedir. Bazı deneyler için C dengesi değerleri de hesaplanmıştır.

$-r_0$ değeri Eşitlik 4.1'e göre hesaplanmış, bu hesaplama için reaksiyonun ilk yarım saatindeki değerler dikkate alınmıştır. Zira ilk yarım saat için substrat azalması sıfırıncı dereceden bir tepkime kinetiği davranışı gösterir.

$$(-r_0) = \frac{d(3\text{-piridinmetanol})}{dt} \quad (4.1)$$

3-Piridinmetanolün FEK yükseltgenme eğrisi üstel olup, yalancı birinci dereceden hız kinetiğine uymaktadır. 3 saatlik reaksiyon süresindeki verilerin excel programında çizdirilen eğrisinden k değeri hesaplanmıştır (Eşitlik 4.2):

$$[3\text{-piridinmetanol}] = [3\text{-piridinmetanol}]_0 e^{-kt} \quad (4.2)$$

Dolayısı ile tepkimenin yarılanma ömrü de Eşitlik 4.2'den bulunmuştur.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (4.3)$$

Dönüşüm değerleri (%) Eşitlik 4.4'e göre hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{\text{Tepkimeye giren substratın derişimi}}{\text{Substratın başlangıç derişimi}} \times 100 \quad (4.4)$$

3-Piridinmetanal ve Vitamin B₃ seçicilikleri (%) ise Eşitlik 4.5'e göre belirlenmiştir:

$$\% \text{ Seçicilik} = \frac{\text{Oluşan ürün derişimi}}{\text{Tepkimeye giren substrat miktarı}} \times 100 \quad (4.5)$$

Tepkimeye giren her bir 3-Piridinmetanol için, teorik olarak 6 CO₂ oluşacağı için, CO₂ seçiciliği değerleri 6'ya bölünerek normalize edilmiştir (Eşitlik 4.6):

$$\frac{\text{CO}_2 \text{ seçiciliği}}{6} (\%) = \frac{\text{Oluşan CO}_2 \text{ derişimi}}{(\text{Tepkimeye giren substrat derişimi}) \times 6} \times 100 \quad (4.6)$$

Çizelge 4.3 farklı anodik yükseltgenme süreleri ile hazırlanmış (10 dakika - 6 saat) fotoanotlarla 3-piridinmetanolün FEK yükseltgenme sonuçlarını göstermektedir. Nanotüp yapıda olmayan Ti/TiO₂-500 fotoanodu kıyaslama amaçlı kullanılmıştır. Reaksiyon başlangıç hızı, hız sabiti ve dönüşüm değerleri ile fotoanotların aktiviteleri doğrudan ilişkilidir. Bu yüzden aktivite değerlerinin kıyaslanmasında genellikle hız sabiti değerleri dikkate alınmıştır. Ayrıca hız sabiti, tüm tepkime süresindeki verileri dikkate aldığı için daha gerçekçi bir değerdir. Beklenildiği gibi, Ti/TiO₂-500 fotoanodunun aktivitesi nanotüp yapıli olanlara kıyasla oldukça düşüktür. Örnek olarak en kısa nanotüp uzunluğuna sahip Ti/TiO₂NT-10dk-500 fotoanodu, 3 saat reaksiyon süresi için %35 dönüşüm gösterirken, Ti/TiO₂-500 fotoanodu sadece %12 dönüşüm sergilemiştir. Reaksiyon hız sabitleri göz önüne alındığında ise Ti/TiO₂NT-10dk-500 fotoanodunun k sabiti diğer elektrottan yaklaşık 3,2 kat daha yüksektir (0,142'e karşı 0,0443 sa⁻¹). Bu durum FEK tepkimeler için etkin yüzey alanının pozitif yönünü açıkça ortaya koymaktadır.

Ti yüzeyinde nanotüp yapıli elektrotlar oluşturmak için uygulanan anodik yükseltgenme süresi ile nanotüp uzunluğu arasında doğrusal bir ilişki mevcuttur (bkz. SEM görüntüleri). Bu yüzden malzeme hazırlamak için anodik yükseltgenme süresi arttıkça, elektrot yüzeyinde etkin yüzey alanı daha yüksek TiO₂ yapıları oluşmaktadır. Dolayısıyla yüksek yüzey alanlı elektrotlarla daha hızlı FEK tepkimeler beklenmektedir. 2 saat'lik anodik yükseltgenme süresine kadar hazırlanan fotoanotlar için, anodik yükseltgenme süresi ile aktivite arasında doğrusal bir ilişki görülmüştür; 10 dakikadan 2 saate kadar k değeri 0,142'den 0,395 sa⁻¹'e artmıştır. Ti/TiO₂NT-3sa-500'ün aktivitesi Ti/TiO₂NT-2sa-500'e çok yakın iken, Ti/TiO₂NT-6sa-500 aktivitesi, Ti/TiO₂NT-3sa-500'e kıyasla önemli bir miktar düşmüştür. Ti/TiO₂NT-6sa-500'e ait fotoakım değeri de Ti/TiO₂NT-3sa-500 ve Ti/TiO₂NT-2sa-500'ünkünden daha düşüktür. Buna karşın Ti/TiO₂NT-3sa-500 ve Ti/TiO₂NT-2sa-500'ün fotoakım değerleri birbirine yakındır (bkz Çizelge 4.3). Bu sonuçlar fotoakım değerleri ile FEK aktivite sonuçlarının

paralellik içerdığını göstermektedir. Ti/TiO₂NT-2sa-500'ün nanotüp uzunluğu, Ti/TiO₂NT-10dk-500'ünden (10-20 kat) daha uzun olmasına karşın, k sabiti değerleri sadece 2,8 kat daha yüksektir. Bu durum UVA ışınlarının belli bir nanotüp uzunluğuna kadar TiO₂ etkin bölgeleri aktive edebilmesi, çok uzun nanotüplerin iç bölgelerini ise yeterince aktive edememesinden kaynaklanmaktadır (Özcan vd. 2018). Çünkü fotonların önemli bir kısmı, levhanın uç kısmındaki TiO₂'ler tarafından absorbe olur. Işınlardan bir kısmı ise doğrudan iç kısma girerken, bir kısmı ise TiO₂ nanotüp çeperlerinde kırınımına uğrar. Dolayısıyla fotonlar nanotüp içlerine daha az şiddetle ulaşır. Bu yüzden tüp uzunluğu-aktivite ilişkisi, kullanılan ışın kaynağının spektrumuna ve şiddetine bağlı olarak, belirli bir nanotüp uzunluğuna kadar doğrusaldır. Ti/TiO₂NT-6sa-500'ün nanotüpleri çok uzundur ve bu uzun hazırlanma süresi sebebiyle levha yüzeyinde yer yer nanotüp yapıların kırılarak levha yüzeyinden ayrılmaları gözlenmiştir. Ti/TiO₂-500 ve Ti/TiO₂NT-Xsa-500 fotoanotların toplu resmi Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Resimde de görüldüğü gibi Ti/TiO₂NT-6sa-500 elektrodundan kopan nanotüpler belirgindir.

Ti/TiO₂NT-6sa-500 elektrodunun aktivitesinin Ti/TiO₂NT-3sa-500'den daha düşük olmasının sebeplerinden biri Ti/TiO₂NT-6sa-500 fotoanodunun yüzeyindeki yer yer kırılan nanotüplerdir. Bunun yanında SEM görüntülerinden görüldüğü gibi (Şekil 10d), bazı nanotüp yapılarının ağzı kapalıdır. Ayrıca yukarıda açıklandığı gibi UVA ışınlarının nanotüpün diplerine aynı şiddette ulaşamaması ve substratın kütle aktarımı problemleri diğer sebepler olabilir (Özcan vd. 2018). Sonuçlar, çalışılan UVA ışın kaynağının şiddeti de göz önüne alındığında, 2 veya 3 saat anodik yükseltgenme zamanı ile hazırlanan elektrotların FEK yükseltgenme için en uygun olduklarını göstermektedir.

3-Piridinmetanolün FEK yükseltgenmesinden 3-piridinmetanal, onun da tekrar yükseltgenmesinden vitamin B₃ oluşur. Oluşan bu türler de tekrar FEK olarak yükseltgenmelere uğradığından diğer ara ürünlere, çoğunlukla halka kırılması sonucu oluşan alifatik türlere ve en sonunda CO₂ ve azot oksitlere dönüşür (bkz Şema 4.1). Bu yüzden Çizelge 4.3'den de görüldüğü gibi, dönüşüm değeri arttıkça, toplam 3-piridinmetanal ve vitamin B₃ seçicilik değerleri de düşmektedir. Ancak vitamin B₃, 3-piridinmetanal yükseltgenmesi ile oluştuğundan, vitamin B₃ seçiciliğindeki düşüş ihmal

edilecek boyuttur.

Elektrotların seçicilik değerleri genelde birbirine yakın olmakla birlikte, Ti/TiO₂NT-30dk-500 elektrodu ile en yüksek vitamin B₃ seçiciliği (%50 dönüşüm için %35 seçicilik) elde edilmiştir.

CO₂ seçiciliği değerleri ise 3 saatlik tepkime süresi göz önüne alındığında, dönüşüm yüzdesi ile genel olarak doğrusal bir uyum içindedir. Örnek olarak en yüksek dönüşüme (dolayısı ile aktiviteye) sahip Ti/TiO₂NT-3sa-500 elektrodunun normalize edilmiş CO₂ seçiciliği yaklaşık %50'dir. Ti/TiO₂NT-30dk-500 elektrodunun 3 saat için dönüşüm değeri yaklaşık %50 olduğu için, bu elektrotla yürütülen deneyin karbon dengesi hesaplandığında %82 değeri bulunur. Bu durum %50 dönüşüm için deney ortamında, varlığı tespit edilemeyen diğer türlere olan seçiciliğinin %18 olduğunu gösterir.

FEK tepkimeler için hazırlanan çözeltinin pH değeri 7'ye yakındır. Bu yüzden pH etkisi deneyi dışındaki deneylerde pH değeri ayarlanmamış, kendi pH'larında yürütülmüştür. Tepkime sonundaki pH değerleri ise tablolarda gösterilmiştir. pH azalmasına en büyük etki, oluşan vitamin B₃'ten kaynaklanmaktadır. Zira bu ürün organik bir asittir. Bu yüzden dönüşümün ve vitamin B₃ seçiciliğinin (dolayısıyla vitamin B₃ veriminin) yüksek olduğu tepkimelerde pH daha fazla düşmüştür. Örnek olarak Ti/TiO₂-500 ile yürütülen deneyde, bu deneyin oldukça yavaş ilerlemesinden dolayı, en az pH düşüşü gerçekleşmiştir.

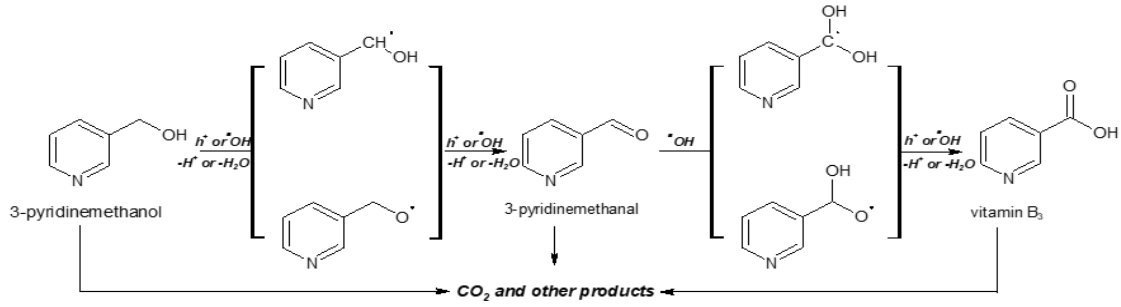
Çizelge 4.3 3-piridinmetanolün Ti/TiO₂NT-3sa-500 fotoanodu ile UVA ışığı altında EK, FK ve FEK yükseltgenme sonuçlarını da vermektedir. Elektrokatalitik olarak herhangi bir aktivite gözlenmemiş, FK olarak 3 saatlik tepkime süresi için %27 dönüşüm belirlenmiştir. Bunlara karşın FEK olarak dönüşüm değeri %66'dır. Bu sonuçlar FEK tepkimedeki sinerjiyi açıkça ortaya koymaktadır. Bu durum, FEK tepkime sırasında oluşan elektron-boşluk ayrımının uygulanan gerilim ile daha uzun ömürlü olmasını sağlayarak, elektron-boşluğun tekrar birleşme hızını düşürmesinden kaynaklanır (Özcan vd. 2013, Özcan vd. 2017, Özcan vd. 2018). Elektron-boşluk ömrünün artması uygun türlerle tepkimeye girme olasılıklarını artırır. Bu durumda tepkime hızı da artar.

Çizelge 4.3 Farklı anodik oksidasyon sürelerinde hazırlanan anotlar kullanılarak UVA ışık altında EK, FK ve FEK 3-piridinmetanol (0,5 mM) yükseltgenmesinin deneysel sonuçları. [Na₂SO₄] = 50 mM. Karıştırma hızı: 200 rpm. pH ~7. Uygulanan potansiyel: Ag/AgCl'e karşı 0,5 V (3M KCl).

Elektrot		$-r_0 \cdot 10^3$	$k \cdot 10^3$	$t_{1/2}$	^a S _{3-Piridinmetanal}		^b S _{Vitamin B3 (%)}		^c S _{[CO2]/6}	X _{1sa}	X _{3sa}	pH	^d C dengesi
		(mM·sa ⁻¹)	(sa ⁻¹)	(sa)	(%)				X _{3sa} (%)	(%)	(%)	X _{3sa}	(%), X _{0,5}
					X _{0,15}	X _{0,5}	X _{0,15}	X _{0,5}					
Ti/TiO ₂ -500	FEK	25,9	44,3	15,6					düşük	5	12	6,27	
Ti/TiO ₂ NT-10dk-500	FEK	94,9	142	4,88	38		38		21	17	35	5,88	
Ti/TiO ₂ NT-30dk-500	FEK	109	247	2,81	19	8	39	35	39	20	52	5,17	82
Ti/TiO ₂ NT-1sa-500	FEK	110	246	2,82	18	7	31	26	38	20	52	5,32	71
Ti/TiO ₂ NT-2sa-500	FEK	155	395	1,75	16	7	36	30	48	31	69	5,21	
Ti/TiO ₂ NT-3sa-500	FEK	160	357	1,94	16	7	25	22	51	29	66	5,41	
Ti/TiO ₂ NT-6sa-500	FEK	112	252	2,75	23	7	31	27	49	20	53	5,61	83
Ti/TiO ₂ NT-3sa-500	EK				çok düşük aktivite gösterdi								
Ti/TiO ₂ NT-3sa-500	FK	45,8	104	6,66	51		35		8,4	10	27	6,04	

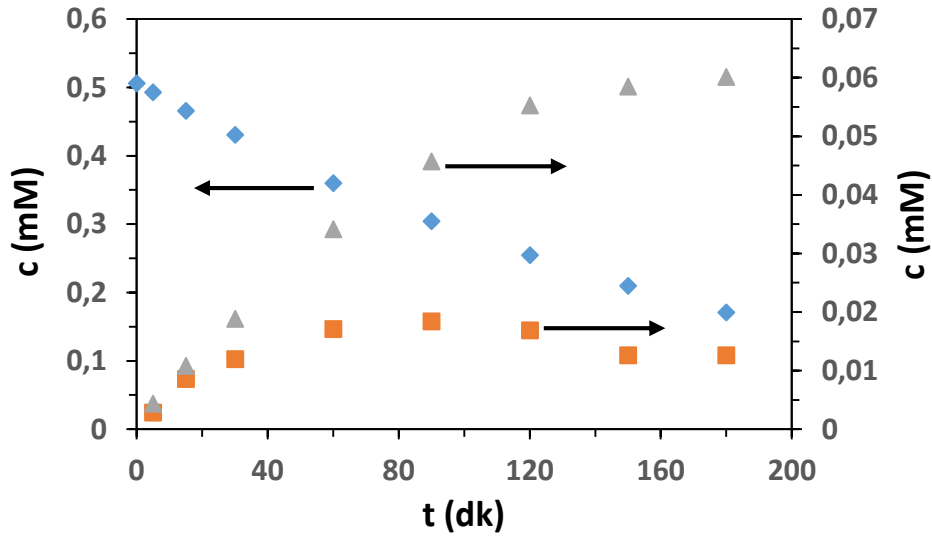
-r₀: başlangıç reaksiyon hızı, k: yalancı birinci dereceden hız sabiti ve t_{1/2}: yarı ömür. ^aS_{3-Piridinmetanal} ve ^bS_{Vitamin B3}: %15 (X_{0,15}) ve %50 (X_{0,50}) dönüşüm için 3-piridinmetanal ve vitamin B₃ seçicilikleri. X_{1sa} ve X_{3sa}: 1 saat ve 3 saat reaksiyon süresi için dönüşüm değerleri.

^cCO₂ seçicilikleri 3 saatlik reaksiyon süresi için (X_{3sa}) değerlendirildi. ^dC-denge değerleri %50 dönüşüm (X_{0,5}) için hesaplandı.

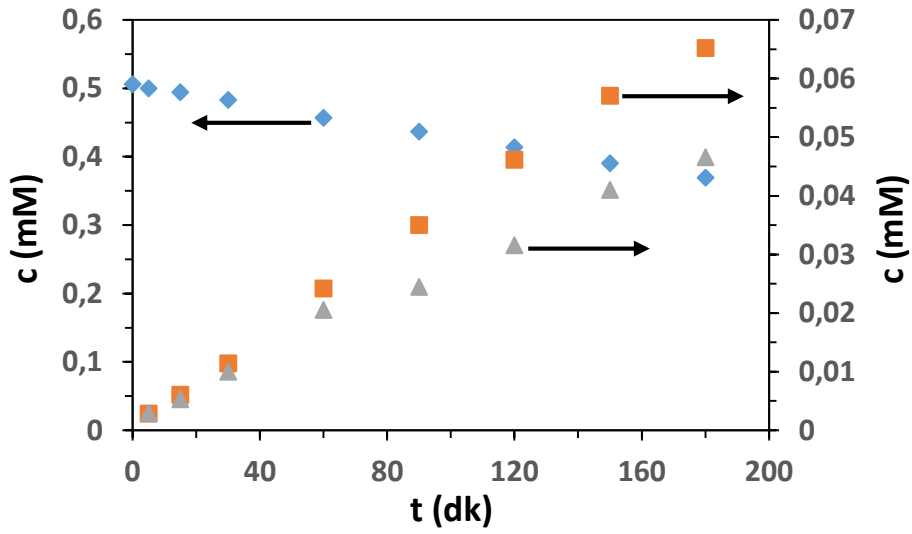


Şema 4.1 3-Piridinmetanolün FK veya FEK olarak 3-piridinmetanal ve vitamin B₃'e yükseltgenmesine ilişkin önerilen mekanizma.

Şekil 4.19 FEK ve FK yürütülen deneylere ait derişim-zaman grafiklerini göstermekte ve her ikisinde de zamanla 3-piridinmetanol derişimi azalmaktadır. Bu azalış FK olarak sıfırıncı dereceden bir tepkime kinetiği sergilerken, FEK olarak birinci dereceden tepkime kinetiği gösterir. Bu durum muhtemelen FK olan tepkimenin çok yavaş gerçekleşmesi ve incelenen zamanda dönüşümünün düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Zira benzer dönüşüm değerine kadar FEK tepkime de sıfırıncı derece kinetiği sergiler. Dönüşümün düşük olması nedeniyle, FK olarak sürekli her iki ürün derişimi de sürekli artarken, FEK olarak aldehit derişimi bir maksimuma ulaşmakta ve sonra düşüşe geçmekte, buna karşın vitamin B₃ derişimi sürekli artmaktadır. Ancak ilerleyen dönüşümlerde vitamin B₃ derişimi maksimuma yaklaşmaktadır. Bu son iki durum, dönüşümün çok artması ile ortamdaki 3-piridinmetanol derişiminin azalması ve oluşan ürünlerin de tekrar tekrar yükseltgenerek bozunma olasılıklarının artmasından kaynaklanmaktadır.



(a)

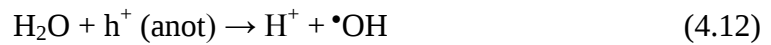
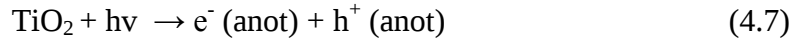


(b)

Şekil 4.19 3-Piridinmetanolün (♦) Ti/TiO₂NT-3sa-500 fotoanoduyla FEK (a) ve FK (b) olarak 3-piridinmetanal (■) ve vitamin B₃'e (▲) seçici yükseltgenme deneylerine ait derişim-zaman grafikleri. [Na₂SO₄] = 50 mM, karıştırma hızı: 200 rpm, Ph ~7. FEK deneyi için gerilim: 0,5 V. (3-piridinmetanal ve vitamin B₃ değerleri grafikte sağ ekseninde gösterilmiştir.)

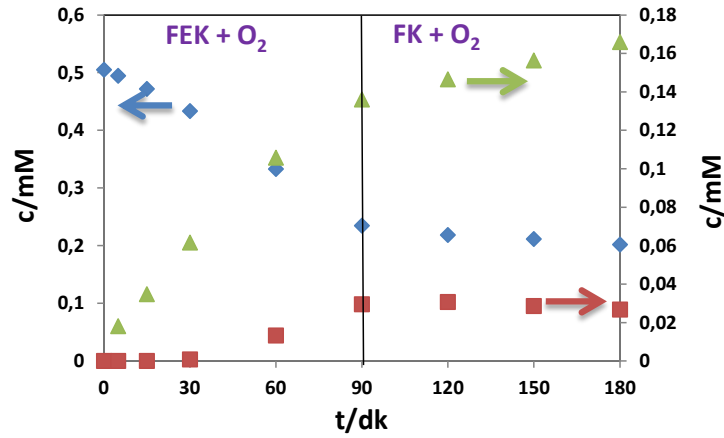
Bazı çalışmaların C dengesi (%) değerleri %50 dönüşüm için hesaplandı (bkz. Çizelge 4.3). Elde edilen değerler (%71-83) ana ürünlerin 3-piridinmetanal, vitamini B₃ ve CO₂ olduğunu göstermiştir. Diğerleri, esas olarak açık halka ürünlerden gelen alifatik türler

olabilir. 4.7- 4.12 denklemleri, oksijen varlığında anot ve katot üzerinde meydana gelen FEK reaksiyonları sırasında oluşan radikalleri gösterir (Augugliaro vd. 2015). Bu türlerin rolleri Şema 4.1'de gösterilmektedir.

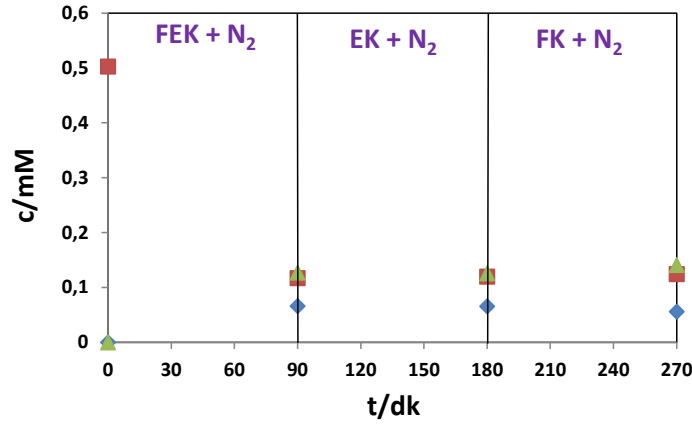


Oksidasyon ürünlerinin katotta indirgenip indirgenemeyeceğini açıklığa kavuşturmak için başlangıç reaktifi olarak 3-piridinmetanal kullanılarak bir FEK deneyi gerçekleştirildi. Bu deney FEK 3-piridinmetanol yükseltgenme koşullarında yürütülmüştür. Sonuçlar Şekil 4.20, 4.21 ve Çizelge 4.4'de verilmiştir. FEK deneyi ilk 90 dakika yürütülmüş, ardından ikinci 90 dakika FK olarak sürdürülmüştür (Şekil 4.20). Bu işlemler sırasında oksidasyon ürünü olan vitamin B₃ ve indirgeme ürünü olan 3-piridinmetanol konsantrasyonu takip edilmiştir. FEK deneyi sırasında (dönüşüm yaklaşık %54 idi), önemli miktarda vitamin B₃ (~%50 dönüşüm için ~%50 seçicilik) elde edilirken, çok az miktarda 3-piridinmetanol tespit edilmiştir (yaklaşık %10 seçicilik %50 dönüşüm için). FEK'ten sonraki FK deneyi sırasında, beklendiği gibi aldehitte hiçbir indirgenme tepkimesi gözlenmedi. Aynı amaçla, aynı sistemde FEK vitamin B₃ oksidasyonu da gerçekleştirildi ve çalışma boyunca hiçbir indirgeme ürünü (3-piridinmetanol ve 3-piridinmetanal) tespit edilmedi. Bu sonuçlar vitamin B₃, muhtemelen 3-piridinmetanale göre daha yüksek indirgenme potansiyeli nedeniyle, kullanılan deneysel koşullar altında katotta indirgenemeyeceğini göstermektedir. Ayrıca, FEK olarak vitamin B₃ dönüşümü de çok düşüktü (90 dakika süresince sadece %12). 3-Piridinmetanalden başlayan başka bir FK reaksiyonu da gerçekleştirildi ve onun indirgenme ürünü olan 3-piridinmetanol elde edilmedi. Bu tepkimede 90 dakikalık reaksiyon süresi için dönüşüm ve vitamin B₃ seçiciliği sırasıyla %24 ve %71 idi (Çizelge 4.4).

Bazı FEK deneyleri de O_2 'siz ortamda, N_2 atmosferinde gerçekleştirildi. Sonuçlar Çizelge 4.4'te gösterilmiştir. O_2 'nin bu FEK tepkimesinde oynadığı rolü araştırmak için 3-piridinmetanol, 3-piridinmetanal veya vitamin B_3 N_2 atmosferinde yükseltgenmiş veya indirgenmiştir. 3-piridinmetanolün O_2 varlığında ve yokluğunda FEK dönüşüm değerleri birbirine benzer (3 saat sonra sırasıyla %55 ve 59) ancak 3 saat sonra ürün seçiciliği değerleri farklıdır: O_2 varlığında, N_2 atmosferindeki duruma göre, aldehit seçicilikleri %23'e karşı %11 ve vitamin B_3 seçicilikleri ise %37'ye karşı %45'dir. Aldehit ve aside (vitamin B_3) yönelik toplam seçicilik, O_2 varlığında biraz daha yüksektir (%60'a karşı %56). Bu sonuçlar, seçici 3-piridinmetanol oksidasyonunun, N_2 'ye göre çok daha ekonomik olan atmosferik koşullar altında daha uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.20 Ti/TiO₂NT-3sa-500 elektrodu ile UVA ışık altında ve atmosferden gelen hava varlığında FEK (ilk 90 dakika) ve FK olarak (ikinci 90 dakika) 3-piridinmetanalın (♦) 3-piridinmetanole (■) (indirgeme ürünü) ve vitamin B_3 'e (▲) (oksidasyon ürünü) dönüşümünün zamana karşı değişimi sonuçları. $[Na_2SO_4] = 5$ mM, karıştırma hızı: 400 rpm, pH ~7. FEK deneyi için uygulanan potansiyel: 0,5 V (Ag/AgCl (3 M KCl)'e karşı). (3-piridinmetanol ve vitamin B_3 değerleri grafikte sağ eksenle gösterilmiştir.)



Şekil 4.21 Ti/TiO₂NT-3sa-500 elektrodu ile UVA (FEK ve FK için) altında ve N₂ varlığında FEK (ilk 90 dakika), EK (ikinci 90 dakika) ve FK (üçüncü 90 dakika) olarak 3-piridinmetanal (■) 3-piridinmetanol (◆) (indirgeme ürünü) ve vitamin B₃ (▲) (oksidasyon ürünü) dönüşümünün zamana karşı değişimi sonuçları. [Na₂SO₄] = 5 mM, karıştırma hızı: 400 rpm, pH ~7. FEK ve FK deneyi için uygulanan potansiyel: Ag/AgCl'e (3 M KCl) karşı 0,5 V.

Çizelge 4.4 Ti/TiO₂NT-3sa-500 fotoanodu kullanılarak O₂ veya N₂ varlığında ve UVA ışık altında FK, EK (karanlıkta) ve FEK olarak 3-piridinmetanol, 3-piridinmetanal ve vitamin B₃ (0,5 mM) oksidasyonunun (ve/veya indirgenmesinin) sonuçları. Karıştırma hızı: 400 rpm. [Na₂SO₄] = 5 mM. EK ve FEK çalışmaları için uygulanan potansiyel: 0,5 V (Ag/AgCl (3 M KCl)'e karşı).

Substrat	pH			^a S _{3-Piridinmetanol} (%)	^b S _{3-Piridinmetanal} (%)	^c S _{VitaminB3} (%)		X _{1,5sa} (%)	X _{3sa} (%)
				X _{1,5sa}	X _{3sa}	X _{1,5sa}	X _{3sa}		
3- piridinmetanal	FEK	7	N ₂	16		32		77	
3- piridinmetanal	FEK	7	O ₂	10		48		54	
3- piridinmetanal	FK	7	O ₂	indirgenme ürünü yok		71		24	
3- piridinmetanal	FK	7	N ₂			aktivite yok			
3- piridinmetanal	EK	7	N ₂			aktivite yok			
vitamin B ₃	FEK	7	N ₂		indirgenme ürünü yok			16	
vitamin B ₃	FEK	4,3	N ₂		indirgenme ürünü yok			15	
vitamin B ₃	FEK	7	O ₂		indirgenme ürünü yok			13	
vitamin B ₃	FEK	4,3	O ₂		indirgenme ürünü yok			12	
3- piridinmetanol	FEK	7	N ₂		11		45		59
3- piridinmetanol	FEK	7	O ₂		23		37		55

^aS_{3-Piridinmetanol}, ^bS_{3-Piridinmetanal} ve ^cS_{Vitamin B₃}: 1,5 saat (X_{1,5sa}) ve 3 saat (X_{3sa}) reaksiyon süresi için 3-piridinmetanol, 3-piridinmetanal ve vitamin B₃ seçicilikleri. X_{1,5sa} ve X_{3sa}: 1,5 saat ve 3 saat reaksiyon süreleri dönüşüm değerleri.

Çizelge 4.5 3-Piridinmetanolün farklı ısı muamele sıcaklığında hazırlanan Ti/TiO₂NT-30dk-Y fotoanotları ile UVA ışığı altında FEK yükseltgenme deneyi sonuçlarını göstermektedir. Anodik yükseltgenme ile hazırlanan TiO₂ nanotüpleri amorf yapıdadır ve EK, FK veya FEK aktivite göstermez (Özcan vd. 2018). Isıl muamele sıcaklığı arttıkça, bu amorf yapının kristallenme oranı artar (Yurdakal vd. 2008). Bunun yanında XRD sonuçlarından da görüldüğü gibi, 400 °C’de ısı muamele gören elektrot (Ti/TiO₂NT-30dk-400) tamamen anataz, buna karşın diğerleri (Ti/TiO₂NT-30dk-500 ve Ti/TiO₂NT-30dk-600) az miktarda rutil fazı içerirler. Bu elektrotlardan en yüksek aktiviteyi Ti/TiO₂NT-30dk-500 elektrodu göstermiş, en uygun ısı muamelesıcaklığı olarak 500 °C belirlenmiştir. Bu elektrotların resimleri Şekil 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.5 3-Piridinmetanolün (0,5 mM) farklı ısı muamele sıcaklığına tabi tutulan Ti/TiO₂NT-30dk-Y fotoanotları ile UVA ışığı altında fotoelektrokatalitik yükseltgenme deneyi sonuçları. Gerilim: 0,5 V. [Na₂SO₄] = 5 mM. Karıştırma hızı: 200 rpm. pH ~7.

Elektrot	$-r_0 \times 10^3$ (mM sa ⁻¹)	$k \times 10^3$ (sa ⁻¹)	$t_{1/2}$ (sa)	^a S ₃ -Piridinmetanal X _{0,15} (%)	^b S _{VitaminB3} X _{0,15} (%)	^c S _{[CO₂/6} X _{3sa} (%)	X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)	pH X _{3sa}
Ti/TiO ₂ NT-30dk				Düşük aktivite				< 1	
Ti/TiO ₂ NT-30dk-400	83,2	171	4,05	32	37	20	17	40	5,40
Ti/TiO ₂ NT-30dk-500	125	217	3,19	39	30		20	52	5,59
Ti/TiO ₂ NT-30dk-600	88,3	157	4,41	46	29	14	16	37	5,80

-r₀: başlangıç reaksiyon hızı, k: birinci dereceden hız sabiti ve t_{1/2}: yarı ömür süresi. %15 (X_{0,15}) dönüşüm için,

^aS₃-Piridinmetanal ve ^bS_{Vitamin B3}: 3-Piridinmetanal ve vitamin B₃ seçicilikleri. X_{1sa}: 1 saatlik reaksiyon süresi için dönüşüm değerleri. ^cS_{[CO₂/6} (X_{3sa}) reaksiyon süresi için CO₂ seçiciliği değerleri.

Çizelge 4.6 3-piridinmetanolün Ti/TiO₂NT-30dk-500 fotoanodu ile farklı Na₂SO₄ derişimleri için UVA ışını altında FEK yükseltgenme deneyi sonuçlarını göstermektedir. İlgili elektrot ile yapılan deneylerde, 1 mM’dan 2,5 mM tuz derişimine ciddi bir aktivite artışı belirlenirken (k için 0,118’den 200 sa⁻¹), 2,5 ile 50 mM (k için 200’den 247 sa⁻¹) arasındaki tuz derişimlerinde artış daha az gerçekleşmiştir. Bu durum Şekil 4.22’de, Na₂SO₄ derişimine karşı k hız sabiti (■) ve -r₀ (♦) başlangıç reaksiyon hızı grafiği, açık bir şekilde görülmektedir. Tuz derişimi-aktivite davranışı, Şekil 4.11b’de gösterilen tuz derişimi-fotoakım grafiği ile de benzerlik gösterir. Çünkü fotoakımın yüksek olması genellikle aktivitenin de yüksek olmasına işarettir. Ayrıca tuz derişimi arttıkça aldehit seçiciliği değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. Dolayısıyla aldehit ve vitamin B₃ toplam seçiciliği değeri de düşmüştür. Bu yüzden 5 mM tuz derişimi ile

çalışılmaya karar verilmiştir. Bu durumda, aktiviteden çok az bir düşüş yaşasak da, çevre dostu koşulları ve yüksek seçiciliği hedeflediğimiz için, bundan sonraki çalışmalarımızda 10 kat daha az (5 mM) tuz derişimi kullanılmıştır.

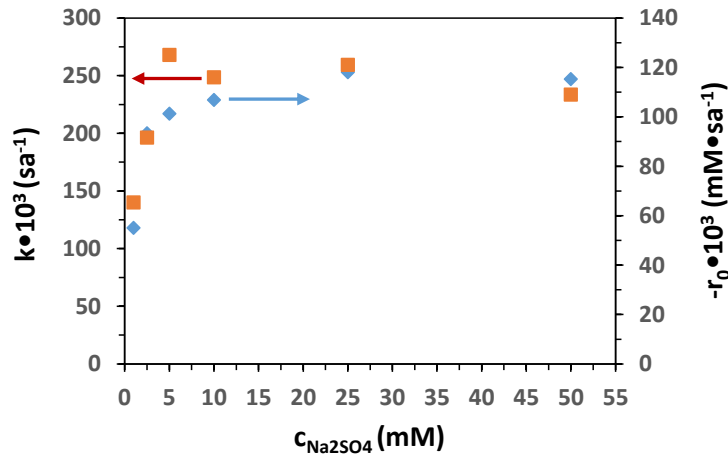
Çizelge 4.6 3-Piridinmetanolün (0,5 mM) Ti/TiO₂NT-30dk-500 fotoanodu ile farklı Na₂SO₄ derişimlerinde UVA ışığı altında fotoelektrokatalitik yükseltgenme deneyi sonuçları. Gerilim: 0,5 V. Karıştırma hızı: 200 rpm. pH ~7.

[Na ₂ SO ₄] (mM)	-r ₀ x 10 ³ (mM sa ⁻¹)	k x 10 ³ (sa ⁻¹)	t _{1/2} (sa)	^a S ₃ -Piridinmetanal (%) X _{0,15}	^b S _{Vitamin B3} (%) X _{0,15}	X _{1sa} (%)	pH X _{1sa}
1,0	65,3	118	5,87	45	24	11	7
2,5	91,6	200	3,47	39	30	18	6,32
5,0	125	217	3,19	30	33	20	6,59
10	116	229	3,03	24	32	20	5,95
25	121	253	2,74	21	32	22	5,59
50	109	247	2,81	19	39	20	5,17

-r₀: başlangıç reaksiyon hızı, k: birinci dereceden hız sabiti ve t_{1/2}: yarı ömür süresi. %15 (X_{0,15}) dönüşüm için

^aS₃-Piridinmetanal ve ^bS_{Vitamin B3}: 3-piridinmetanal ve vitamin B₃ seçicilikleri.

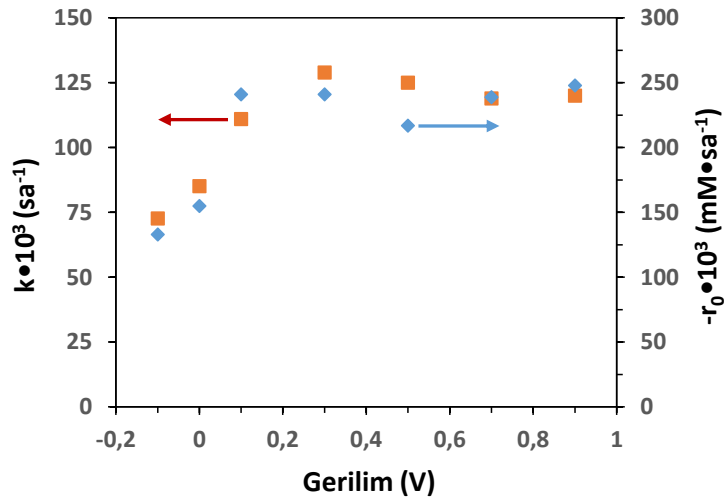
X_{1sa}: 1 saatlik reaksiyon süresi için dönüşüm değerleri.



Şekil 4.22 3-Piridinmetanolün (0,5 mM) Ti/TiO₂NT-30dk-500 fotoanodu ile farklı Na₂SO₄ derişimlerinde yürütülen fotoelektrokatalitik yükseltgenme deneyleri için Na₂SO₄ derişimine karşı k hız sabiti (■) ve -r₀ (◆) başlangıç reaksiyon hızı grafiği. Gerilim: 0,5 V. Karıştırma hızı: 200 rpm. pH ~7.

Çizelge 4.7 3-piridinmetanolün Ti/TiO₂NT-30dk-500 fotoanotları ile farklı gerilimlerde (-0,1 ile 0,9 V) FEK yükseltgenme deneyi sonuçlarını vermektedir. Bu gerilimlerde yürütülen deneylere ait gerilime karşı k hız sabiti ve gerilime karşı başlangıç -r₀

reaksiyon hızı grafiği Şekil 4.23’de gösterilmiştir. 0,1 V değerine kadar yürütülen FEK deneylerin aktiviteleri gerilim değerinin artışıyla bir artış göstermiş, daha yüksek gerilim değerlerinde az bir artış olmuştur. Buna karşın 3-piridinmetanal ve vitamin B₃ toplam seçiciliği değerleri, 0,1 V’a kadar %15 dönüşüm için %80 civarında iken, daha yüksek gerilimlerde ise düşmektedir (toplam seçicilik değeri %57’e kadar). 0,1 V gerilim değerinden yüksek gerilim değerleri için %15 dönüşüm dikkate alındığında aldehit seçiciliği önemli miktarda düşmekte iken (%53’den %24’e kadar), vitamin B₃ seçiciliği biraz yükselmiştir (%30’dan %33’e kadar). Bu durumda, aktivite ve seçicilik değerleri birlikte düşünüldüğünde 0,1 V gerilim değeri optimum olarak belirlenmiştir. Aynı elektrot ile bir fotokatalitik deney de yürütülmüş, bu deneyin aktivitesi, FEK olarak -0,1 V gerilimdeki aktiviteden bile düşük bulunmuştur (k değerleri 91,5’a karşı 133 sa⁻¹).



Şekil 4.23 Ti/TiO₂NT-30dk-500 fotoanodu ile farklı gerilimlerde 3-piridinmetanolün (0,5 mM) FEK yükseltgenmelerine ait k (■) ve -r₀ (◆) değerleri. [Na₂SO₄] = 5 mM. Karıştırma hızı: 200 rpm. pH ~7. Referans elektrot: Ag/AgCl (3 M KCl).

Çizelge 4.7 Uygulanan farklı potansiyel değerleri için Ti/TiO₂NT-30dk-500 fotoanodu kullanılarak UVA ışını altında FEK 3-piridinmetanol (0,5 mM) oksidasyonunun sonuçları. [Na₂SO₄] = 5 mM. Karıştırma hızı: 200 rpm. pH ~7. Referans elektrot: Ag /AgCl (3 M KCl).

Uygulanan potansiyel (V)		$-r_0 \times 10^3$ (mM sa ⁻¹)	$k \times 10^3$ (sa ⁻¹)	$t_{1/2}$ (sa)	^a S ₃ -piridinmetanal (%) X _{0,15}	^b S _{Vitamin B3} (%) X _{0,15}	X _{1sa} (%)	pH X _{1sa}
-	FK	44,3	91,5	7,58	56	12	9	6,04
-0,1	FEK	72,7	133	5,21	56	25	12	6,67
0,0	FEK	85,1	155	4,47	58	20	14	6,41
0,1	FEK	111	241	2,88	53	27	21	6,20
0,3	FEK	129	241	2,88	38	30	22	6,30
0,5	FEK	125	217	3,19	30	33	20	5,59
0,7	FEK	119	239	2,90	26	33	21	5,81
0,9	FEK	120	248	2,79	24	33	22	6,25

-r₀: başlangıç reaksiyon hızı, k: birinci dereceden hız sabiti ve t_{1/2}: yarı ömür süresi. %15 (X_{0,15}) dönüşüm için

^aS₃-Piridinmetanal ve ^bS_{Vitamin B3}: 3-piridinmetanal ve vitamin B₃ seçicilikleri.

X_{1sa}: 1 saatlik reaksiyon süresi için dönüşüm değerleri.

Çizelge 4.8 Ti/TiO₂-500 ve Ti/TiO₂NT-3sa-500 fotoanotlar kullanılarak farklı karıştırma hızları için 3-piridinmetanolün FK ve FEK oksidasyon sonuçlarını bildirmektedir. Şekil 4.24 ayrıca Çizelge 4.8'deki verilerden elde edilen karıştırma hızına karşı k değerlerinin grafiklerini de bildirir. Özellikle, 3-piridinmetanolün FK veya FEK aktiviteleri, karıştırma olmadan bile gözlemlenmiştir. Ti/TiO₂NT-3sa-500 elektrodu varlığında karıştırma hızının artmasıyla hem FEK reaksiyon hızı hem de 3-piridinmetanal seçicilik değerleri önemli ölçüde artmıştır. Karıştırma hızı, substratın çözelti yığından katalizör yüzeyine ve nanotüplerin içine kütle transferini artırmıştır. Böylece substratın hem adsorpsiyon hem de desorpsiyon hızı artarak daha yüksek bir reaksiyon hızı gözlenmiştir. Muhtemelen desorpsiyon hızının artması, ürünlerin aşırı oksidasyonunu engelleyerek seçiciliğin yüksek olmasını sağlamıştır. Öte yandan, orta seviyede karıştırma hızı (yaklaşık 200 rpm), nanotüp yapılı olmayan anot (Ti/TiO₂-500) için yeterlidir. Bu orta karıştırma hızı, Ti/TiO₂-500 elektrodunda sadece anot dış yüzeyine kütle aktarımı gerçekleştiği için maksimum hızı elde etmek için yeterlidir. Fotoakım analizleri de bu sonucu desteklemektedir; nanotüp yapılı anot için karıştırma ve karıştırmama koşulları arasındaki fotoakım farkı Ti/TiO₂-500 varlığındakine göre daha yüksektir (bkz. Şekil 4.16 ve 4.17). Ti/TiO₂NT-3sa-500 anotunun FK çalışmaları

da yapılmış ve 400 rpm'den daha yüksek karıştırma hızı için bir aktivite artışı gözlemlenmemiştir. Bu son sonuç, muhtemelen katalizör yüzeyinde FEK işlemle FK işleme göre daha fazla aktif bölge oluşturulmasından kaynaklanmış olabilir. FEK deneylerinden farklı olarak, FK yükseltgenmede aldehit ve asit (vitamin B₃) seçicilikleri karıştırma hızından etkilenmedi. FEK yükseltgenmede e⁻ ve h⁺ rekombinasyon oranı FK olanlardan daha düşüktür ve karıştırma hızı FEK yükseltgenmede hızlı desorpsiyon yoluyla ürünlerin aşırı oksidasyonunu önlemek için daha fazla önem kazanmaktadır.

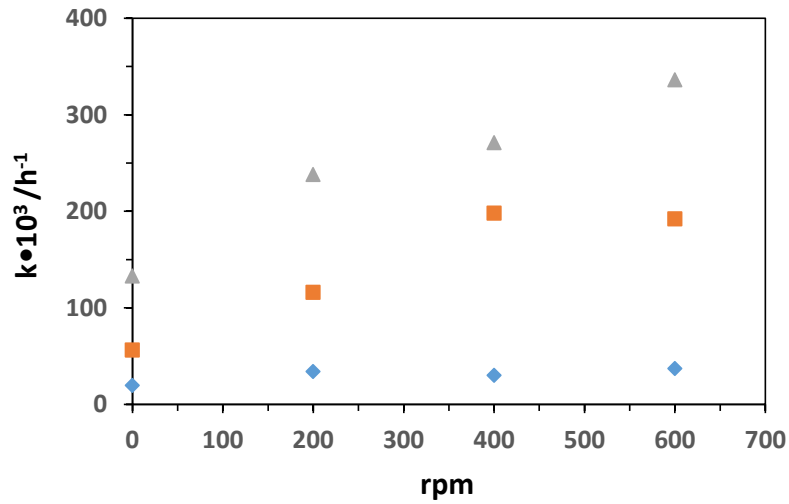


Çizelge 4.8 Farklı karıştırma hızları için Ti/TiO₂-500 ve Ti/TiO₂NT-3sa-500 fotoanotlar kullanılarak UVA ışını altında FEK ve FEK 3-piridinmetanol (0,5 mM) oksidasyonunun sonuçları. [Na₂SO₄] = 5 mM. pH ~7. FEK çalışmaları için uygulanan potansiyel: Ag/AgCl' e karşı 0,5 V (3 M KCl).

Elektrot		Karıştırma hızı (rpm)	$-r_0 \cdot 10^3$ (mM·sa ⁻¹)	$k \cdot 10^3$ (sa ⁻¹)	$t_{1/2}$ (sa)	^a S ₃ -piridinmetanol (%)			^b S _{Vitamin B3} (%)			^c S _{[CO₂]/6} X _{3sa} (%)	X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)	pH X _{3sa}
						X _{0,10}	X _{0,15}	X _{0,50}	X _{0,10}	X _{0,15}	X _{0,50}				
Ti/TiO ₂ -500	FEK	0		19,6								düşük	2	6	
Ti/TiO ₂ -500	FEK	200	13,3	34,1		55			22			düşük	3	10	6,92
Ti/TiO ₂ -500	FEK	400	14,4	30,0	245	56			21			düşük	3	9	6,87
Ti/TiO ₂ -500	FEK	600	19,0	37,0	18,8	54			21			düşük	4	10	6,22
Ti/TiO ₂ NT-3sa-500	FK	0	31,4	56,3			49			18		düşük		16	7
Ti/TiO ₂ NT-3sa-500	FK	200	60,4	116			51			18		düşük	11	29	7
Ti/TiO ₂ NT-3sa-500	FK	400	93,8	198			56			19		3,8	19	44	6,83
Ti/TiO ₂ NT-3sa-500	FK	600	110	192			51			19		düşük	19	44	7
Ti/TiO ₂ NT-3sa-500	FEK	0		133								8	9	32	5,82
Ti/TiO ₂ NT-3sa-500	FEK	200	127	238	2,91		34	18		40	37	24	23	51	6,16
Ti/TiO ₂ NT-3sa-500	FEK	400	134	271	2,50		42	27		45	36	21	25	55	6,24
Ti/TiO ₂ NT-3sa-500	FEK	600	154	336	2,06		39	32		44	34	24	31	64	6,20

-r₀: başlangıç reaksiyon hızı, k: birinci dereceden hız sabiti ve t_{1/2}: yarı ömür süresi, ^aS₃-Piridinmetanol ve ^bS_{Vitamin B3}: %10 (X_{0,10}), %15 (X_{0,15}) ve %50 (X_{0,50}) dönüşüm değerleri için 3-piridinmetanol ve vitamin B₃ seçicilik değerleri.

X_{1sa} ve X_{3sa}: Sırasıyla 1 saat ve 3 saat reaksiyon süreleri için dönüşüm değerleri. ^cS_{[CO₂]/6} seçicilikleri 3 saat reaksiyon süresi (X_{3sa}) için hesaplanmıştır.



Şekil 4.24 Karıştırma hızının Ti/TiO₂-500 (◆) ve Ti/TiO₂NT-3sa-500 (▲) elektrotları ile FEK yükseltgenmesine etkisi ile Ti/TiO₂NT-3sa-500 (■) elektrodu ile FK yükseltgenmesine etkisi. [Na₂SO₄] = 5 mM. pH~7. FEK çalışmaları için uygulama potansiyeli: 0,5 V' a Ag/AgCl (3 M KCl).

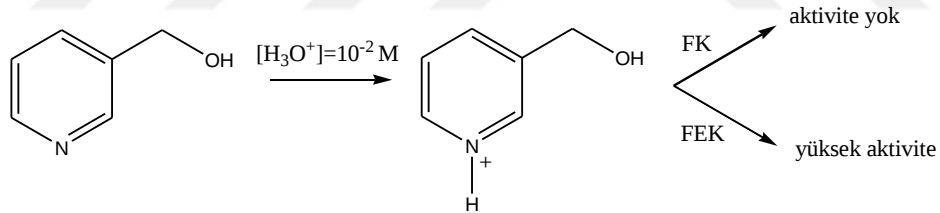
Çizelge 4.9 farklı pH'larda 3-piridinmetanolün Ti/TiO₂NT-3sa-500 fotoanodu ile UVA ışını altında FK ve FEK yükseltgenme deneyi sonuçlarını göstermektedir. Şekil 4.25 ise bu deneylerden elde edilen sonuçlardan pH'a karşı k hız sabiti değerlerine ait grafik görülmektedir. Sonuçlar oldukça ilginçtir. pH'ın fotokatalitik deneylere etkisi çok fazladır. Öyleki, yaklaşık pH 2'de ([H₃O⁺] = 10⁻² M) neredeyse hiç FK aktivite gözlenmezken, pH arttıkça aktivitenin de arttığı görülmektedir. Bir başka ifade ile FK tepkimelerinde pH ile aktivite doğru orantılıdır. pH'ın çok yüksek olduğu değerlerde ([OH] = 10⁻² M) FK aktivite FEK aktivite değerlerine yaklaşır (FK ve FEK olarak 3 saat tepkime süresi için dönüşüm sırasıyla %58'e karşı %71).

Buna karşın FEK olarak asidik koşulda, nötral veya bazik koşuldakine kıyasla daha hızlı yükseltgenme gerçekleşir. Örneğin yaklaşık pH 2'de FEK olarak oldukça yüksek aktive görülmektedir (3 saat tepkime süresi için %71). pH'ın fotokatalitik 3-piridinmetanol yükseltgenmesine etkisi, daha önce toz TiO₂'lerle yapılan 3-piridinmetanol yükseltgenme çalışmasına benzerdir (Yurdakal vd. 2017). Asidik ortamda 3-piridinmetanolün piridin halkasındaki azot proton alarak oldukça kararlı bir hal alır ve fotokatalitik yükseltgenmesi oldukça zorlaşır (bkz Şema 4.2). Bu zorluğun, fotoelektrokataliz için geçerli olmadığı görülmüş, aksine asidik koşulda daha yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Öyleki FK olarak 3-piridinmetanol yükseltgenmesinin

nötral veya bazik koşullarda gerçekleştirilmesi uygun iken, fotoelektrokatalizde her pH'ta bu yükseltgenme gerçekleştirilebilmektedir. Bu sonuçlar, pH'ın FK ve FEK tepkimelere oldukça farklı etki ettiğini kanıtlamaktadır.

Bir diğer önemli husus da, hem FK hem de FEK tepkimelerde bazik ortamda 3-piridinmetanal seçiciliği düşük iken vitamin B₃ seçiciliğinin oldukça yüksek olmasıdır. $[OH] = 10^{-2}$ M'de, %50 dönüşüm için FK ve FEK olarak vitamin B₃ seçiciliği sırasıyla %59 ve %52'dir. Bazik ortamda 3-piridinmetanalın vitamin B₃'e yükseltgenmesi kolaylaşır (Yurdakal vd. 2017).

Çizelge 4.9'da bir FEK çalışması da Na₂SO₄'ün yokluğunda gerçekleştirilmiştir ve bu durumda iletkenlik hidroksil (10^{-2} M) iyonlarından kaynaklanmaktadır. Bu deney, Na₂SO₄'ün varlığından daha hızlı gerçekleşmiştir. Ayrıca, diğer tüm FEK deneylerine kıyasla %50 dönüşüm için daha yüksek vitamin B₃ seçiciliği (%52) gözlemlendi. Na₂SO₄'ün seçicilik üzerindeki olumsuz etkisi yukarıda zaten incelenmiştir (bkz. Çizelge 4.6).



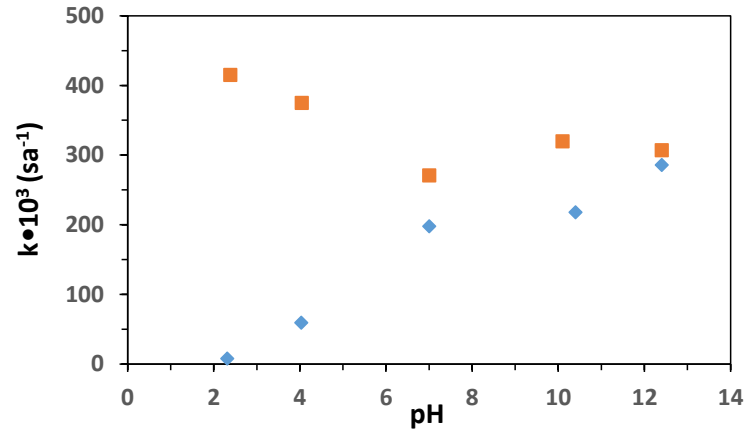
Şema 4.2 pH yaklaşık 2'de ($[H_3O^+] = 10^{-2}$ M) 3-piridinmetanolün FK ve FEK yükseltgenmesine ilişkin önerilen mekanizma.

Çizelge 4.9 3-Piridinmetanol' ün (0,5 mM) farklı pH'larda Ti/TiO₂NT-3sa-500 fotoanodu ile UVA ışığı altında fotokatalitik (FK) ve fotoelektrokatalitik (FEK) yükseltgenme deneyi sonuçları. [Na₂SO₄] = 5 mM. Gerilim: 0,5 V. Karıştırma hızı: 400 rpm.

pH		$-r_0 \cdot 10^3$ (mM·sa ⁻¹)	$k \cdot 10^3$ (sa ⁻¹)	$t_{1/2}$ (sa)	^a S _{3-Piridinmetanal} (%)		^b S _{Vitamin B3} (%)		^c S _{[CO₂]/6} X _{3sa} (%)	X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)	pH X _{3sa}
					X _{0,15}	X _{0,50}	X _{0,15}	X _{0,50}				
2,31	FK	3,78	7,80							0	2	2,10
4,03	FK	34,7	59,5	11,6	45		9			6	16	4,02
7	FK	93,8	198	3,55	56		19		8,6	19	44	6,83
10,4	FK	120	218	3,18	27	33	49	35	1,0	22	48	8,12
12,4	FK	140	286	2,42	25	23	55	59	16	25	58	
2,38	FEK	153	415	1,67	54	48	29	36	5,3	30	71	2,21
4,04	FEK	179	375	1,85	44	31	32	37	22	31	68	3,61
7	FEK	134	271	2,56	36	26	40	35	21	26	56	6,24
10,1	FEK	167	320	2,16	40	24	32	35	21	31	63	7,91
12,4	FEK	125	307	2,26	22	6	45	38	31	25	60	11,9
12,4	FEK*	185	414	1,67	13	7	61	52	23	32	71	11,9

*Bu deneme için Na₂SO₄ eklenmemiş, iletkenlik NaOH'ten karşılanmıştır. ^aS_{3-Piridinmetanal} ve ^bS_{Vitamin B3}: %15 (X_{0,15}) ve %50 (X_{0,50}) dönüşümleri için 3-piridinmetanal ve B₃ vitamin seçicilikleri.

X_{1sa} ve X_{3sa}: 1 saat ve 3 saat reaksiyon süreleri için dönüşüm değerleri. ^cS_{[CO₂]/6}: CO₂ seçicilikleri 3 saat reaksiyon süresi (X_{3sa}) için hesaplanmıştır.



Şekil 4.25 Ti/TiO₂NT-3sa-500 fotoanodu kullanılarak FK (◆) ve FEK (■) deneyler için pH'a karşı k değerleri. [Na₂SO₄] = 5 mM. Karıştırma hızı: 400 rpm. FEK çalışmaları için uygulanan gerilim: 0,5 V (Ag/AgCl (3 M KCl)'e karşı).

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında çevre dostu koşullarda 3-piridinmetanolün seçici olarak ticari öneme sahip 3-piridinmetanal ve vitamin B₃'e yükseltgenmeleri fotoelektrokatalitik (FEK) olarak gerçekleştirilmiştir. Fotoanot olarak Ti levha yüzeyinde nanotüp yapıda TiO₂'ler (Ti/TiO₂NT) etilen glykol çözeltisi içinde anodik yükseltgenme yöntemi ile hazırlanmış ve etkin TiO₂ yüzey alanı önemli ölçüde artırılmıştır.

XRD analizleri nanotüp yapıda hazırlanan ve 400 °C ısı muameleye tabi tutulan elektrodun sadece anataz fazda olduğunu göstermiştir. Isıl muamele sıcaklığının daha da artışı ile anataz fazının yanında rutil fazının da oluştuğu ve rutil miktarının da sıcaklığa bağlı artış gösterdiği saptanmıştır. Ancak 600 °C bile rutil miktarı çok az olup, tüm fotoanotlar neredeyse tamamen anataz fazdadır. Buna karşın nanotüp yapıda olmayan fotoanottaki (Ti/TiO₂-500) TiO₂ rutil fazdadır. Bu durum, sadece ısı muamele sıcaklığının değil, faz oluşumunda TiO₂ geometrisinin de etkin olduğunu gösterir. Bunun yanında anodik yükseltgenme süresi arttıkça TiO₂ nanotüp uzunluğu ve dolayısıyla FEK aktivitesi de belli bir değere (3 saat) kadar artış göstermiştir. 3 saatten daha fazla anodik yükseltgenme süresi ile hazırlanan fotoanotların yapısı düzensiz olup, aktivitesi beklentinin altındadır. Bu durum SEM ve fotoakım sonuçları ile de uyumludur. Ayrıca TiO₂'lerin XRD pik şiddetleri ile nanotüp uzunlukları arasında doğrusal ilişki bulunmuştur. SEM sonuçları, nanotüp oluşturmak için kullanılan anodik yükseltgenme süresi ile nanotüp uzunluğu arasında doğrusal bir ilişki olduğunu göstermiştir.

FEK tepkimelerinde kullanılan Na₂SO₄ derişiminin ürün seçiciliğine etkisi keşfedilmiştir; bu tuz derişiminin azaltılması aktiviteyi düşürse de, ürün seçiciliğini kayda değer şekilde arttırmıştır.

Çözelti karıştırma hızının da aktivite ve ürün seçiciliği için önemli olduğu ilk kez belirlenmiş, yüksek karıştırma hızlarının hem aktivite hem de ürün seçiciliğini arttırdığı keşfedilmiştir. Karıştırma hızı, substratın katalizör yüzeyine taşınarak

etkileşmesini ve tekrar desorbe olarak yeni moleküllere yer açmasını sağlar. Bir başka ifade ile kütle taşınımını sağlamaktadır. Nanotüp yapısındaki fotoanotların iç bölgelerine moleküllerin girmesi ve çıkması için de karıştırma hızı önem teşkil etmektedir. Karıştırma hızının diğer bir olumlu etkisi 3-piridinmetanal seçiciliğini arttırmasıdır. Dolayısı ile nanotüp yapıli elektrotlar için toplam 3-piridinmetanal ve vitamin B₃ seçiciliği artmıştır. Bu durum muhtemelen nanotüp yapıli TiO₂'lerin iç bölgelerine ulaşarak yükseltgenen moleküllerin, tekrar yükseltgenmeye fırsat bulamadan, yüksek karıştırma hızı sayesinde nanotüpün dışına süreklenmesinden dolayıdır. Daha yüksek karıştırma hızının (600 rpm) seçiciliğe önemli bir etkisi olmamıştır.

pH'ın etkisi oldukça ilginçtir; FK tepkimeler sadece nötral ve bazik ortamda yürütülebilirken, FEK tepkimeler tüm pH değerlerinde yüksek aktivite göstermiştir.

Elektrokatalitik tepkimelerin aktivitesi ihmal edilebilecek boyutta iken, fotokatalitik olanlarıinki düşüktür. Bu durum FEK tepkimedeki sinerjik durumu kanıtlamıştır.

Tez sonunda fotoelektrokatalitik sentezler için pahalı olan ve dünyada yaygın olarak kullanılan soy metal katkılamaadan ziyade çözelti karıştırma hızının, tuz derişiminin ve pH'ın gerek aktiviteye gerekse ürün seçiciliğine şiddetle bağılı olduğu tespit edilmiş, seçici 3-piridinmetanol yükseltgenmesi için gerekli optimum koşullar belirlenmiştir.

6. KAYNAKLAR

- Alfe M, Spasiano D, Gargiulo V, Vitiello G, Di Capua R and Marotta R, 2014, TiO₂ / graphene-like photocatalysts for selective oxidation of 3-pyridine-methanol to vitamin B₃ under UVA/solar simulated radiation in aqueous solution at room conditions: The effect of morphology on catalyst performances. *Applied Catalysis A: General*, 487, 91–99.
- Augugliaro V, Palmisano L, Sclafani A, Minero C and Pelizzetti E, 1988, Photocatalytic degradation of phenol in aqueous titanium dioxide dispersion. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 16, 89–109.
- Augugliaro V, El Nazer, H H, Loddo V, Mele A, Palmisano G, Palmisano L and Yurdakal S, 2010, Photocatalytic oxidation of glycerol in TiO₂ water suspensions. *Catalysis Today*, 151, 21–28.
- Augugliaro V, Bellardita M, Loddo V, Palmisano G, Palmisano L and 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.
- Augugliaro V, Camera Roda G, Loddo V, Palmisano G, Palmisano L, Parrino F and Puma M,A, 2012, Synthesis of vanillin in water by TiO₂ photocatalysis. *Applied Catalysis. B: Environmental*, 111–112, 555–561.
- Augugliaro V, Camera Roda G, Loddo V, Palmisano G, Palmisano L, Soria J and Yurdakal S, 2015, Heterogeneous photocatalysis and photoelectrocatalysis: From unselective abatement of noxious speciies to selective production of high-value chemicals. *Journal of Physcial Chemistry Letters*, 6(10), 1968–1981.
- Augugliaro V, Loddo V, Palmisano G, Palmisano L, Pagliaro M, 2010, *Clean by Light Irradiation: Pratical Application of Supported TiO₂*, RSC Publishing, Cambridge, UK.
- Augustynski J, 1993, The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behaviour of anatase and rutile TiO₂. *Electrochimica Acta*, 38, 43–46.
- Bekbolet M, Cinar Z, Kilic M, Uyguner C.S, Minero C, 2009, Photocatalytic Oxidation

- of Dinitrophthalens: Theory and Experiment, *Chemosphere*, 75, 1008–1014.
- Brugnera M F, Rajeshwar K, Cardoso J C, Zanoni M V, 2010, Bisphenol A Removal from Wastewater Using Self-organized TiO₂ Nanotubular Array Electrodes, *Chemosphere*, 78, 569–575.
- Coleman K S, Bedel L J L, Osborn J A, 2000, *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences Series IIC: Chemistry*, 3, 765–769.
- Enache D I, Edwards J K, Landon P, Solsona-Espriu B, Carley A F, Herzing A A, Watanabe M, Kiely C J, Knight D W, Hutchings G J, 2006, Solvent-free Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes Using Au-Pd/TiO₂ Catalysts, *Science*, 311, 362–365.
- Fujishima A, Hashimoto, K, Watanabe T, 1999, “TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications”, Bkc, Tokyo, Japan.
- Fujishima A, Rao T N, Tryk D A, 2000, Titanium Dioxide Photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1, 1–21.
- Garavaglia L, Brazzoli M, Palmisano G, Palmisano L, Loddo V, Marci G, Yurdakal S, 2010, “Polymer Leaf of Expanded Material Coated with Titanium Dioxide Exhibiting Photocatalytic Activity, Container and Package for Foodstuffs Obtained from Said Polymer Leaf”, 11/10/2010 (European Patent Office - The Hague, Application Number: EP10425272.1).
- Gupta V K, Jain R, Nayak A, Agarwal S, Shrivastava M, 2011a, ‘Removal of the Hazardous Dye-Tartrazine by Photodegradation on Titanium Dioxide Surface, *Materials Science and Engineering C*, 31: 1062–1067.
- Gupta V K, Jain R, Nayak A, Agarwal S, Shrivastava M, 2011b, Kinetics of Photocatalytic Degradation of Hazardous Dye Tropaeoline 000 Using UVA/TiO₂ in a UVA Reactor, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 378, 22–26.
- Hatipoglu A, Vione D, Yalcin Y, Minero C, Cinar Z, 2010, Photo-oxidative Degradation of Toluen in Aqueous Media by Hydroxyl Radicals, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*. 215, 59–68.

- Hu A, Zhang X, Oakes K D, Peng P, Y Zhou N, Servos M R, 2011, Hydrothermal Growth of Free Standing TiO_2 Nanowire Membranes for Photocatalytic Degradation of Pharmaceuticals, *Journal of Hazardous Materials*, 189, 278–285.
- Kawaguchi H, 1984, Photocatalytic Decomposition of Phenol in the Presence of Titanium Dioxide, *Environmental Technology Letters*, 5, 471–474.
- Kidwai M, Mohan R, 2005, Green Chemistry: An Innovative Technology, *Foundation of Chemistry*, 7, 269–287.
- Kirchhoff M M, 2005, Promoting Sustainability Through Green Chemistry, *Resources, Conservation and Recycling*, 44, 237–243.
- Kurusu Y, 2000, An Oxidation System for Green Chemistry: The Oxidation of Alcohols and Hydrocarbons in the Presence of Metal-Polymer Complexes, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 10, 127–144.
- Lorber C Y, Pauls I, Osborn J A, 1996, Catalyzed Oxidation of Alcohols by Cis-Dioxomolybdenum (VI) Complexes Via Oxygen Atom Transfer from Sulfoxides, *Bulletin de la Societe Chimique de France*, 133, 755–75
- Maldotti A, Amadelli R, Samiolo L, Molinari A, Penoni A, Tallari S, Cenini S, 2005, “Photocatalytic Formation of a Carbamate Through Ethanol-assisted Carbonylation of p-Nitrotoluene”, *Chemical Communications*, 1749–1751.
- Martinez C B, Canle L M, Fernandez M I, Santaballa J A, Faria J, 2011, Aqueous Degradation of Diclofenac by Heterogeneous Photocatalysis Using Nanostructured Materials, *Applied Catalysis B: Environmental*, 107, 110–118.
- Mor G K, Varghese O K, Paulose M, Shankar, K, Grimes C.A, 2006, A Review on Highly Ordered, Vertically Oriented TiO_2 Nanotube Arrays: Fabrication, Material Properties, and Solar Energy Applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90, 2011–2075.
- Munuera G, Rives-Arnau V, Saucedo A, 1979, Photo-adsorption and Photo-desorption of Oxygen on Highly Hydroxylated TiO_2 Surfaces. Part 1. Role of Hydroxyl Groups in Photo-adsorption, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 175, 736–747.

- Murata C, Hattori T, Yoshida H, 2005, Electrophilic Property of O₃ Photoformed on Isolated Ti SFEKies in Silica Promoting Alkene Epoxidation, *Journal of Catalysis*, 231, 292–299.
- 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.
- Ohkubo K, Suga K, Fukuzumi S, 2006, Solvent-Free Selective Photocatalytic Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde by Molecular Oxygen Using 9-Phenyl-10-Methylacridinium, *Chemical Communications*, 19, 2018–2020.
- Ollis, D F Al Ekabi H (Eds.), 1993, “Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air”, Elsevier, Amsterdam, Netherland.
- Özcan L, Yurdakal S, Augugliaro V, Loddo V, Palmas S, Palmisano G, Palmisano L, 2013, Photoelectrocatalytic Selective Oxidation of 4-Methoxybenzyl Alcohol in Water by TiO₂ Supported on Titanium Anodes, *Applied Catalysis B: Environmental*, 132, 535–542.
- Özcan L, 2016, “Fotoelektrokatalitik Yöntemle Sulu Ortamdaki Seçici Sentezler için TiO₂Modifiye Elektrot Geliştirilmesi”, TÜBİTAK projesi (Proje no: 113Z344).
- Özcan L, Yalçın P, Alagöz O, Yurdakal S, 2017, Selective Photoelectrocatalytic Oxidation of 5-(Hydroxymethyl)-2-furaldehyde in Water by Using Pt Loaded Nanotube Structure of TiO₂/Ti, *Catalysis Today*, 281, 205–213.
- Özcan L, Mutlu T, Yurdakal S, 2018, Photoelectrocatalytic Degradation of Paraquat by Pt Loaded TiO₂ Nanotubes on Ti Anodes, *Materials*, 11, 1715.
- Palmisano G, Yurdakal S, Augugliaro V and Palmisano L, 2007a, Photocatalytic oxidation of nitrobenzene and phenylamine: pathways and kinetics. *AIChE Journal*, 53, 961–968.
- Palmisano G, Yurdakal S, Augugliaro V, Loddo V, Palmisano L, 2007b, Photocatalytic Selective Oxidation of 4-Methoxybenzyl Alcohol to Aldehyde in Aqueous Suspension of Home Prepared Titanium Dioxide Catalyst, *Advanced Synthesis and Catalysis*, 349, 964–970.

- Palombari R, Ranchella M, Rol C, Sebastiani G V, 2002, Oxidative Photoelectrochemical Technology with Ti/TiO₂ Anodes, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 71, 359–368.
- Pelizzetti E, Serpone N. (Eds.) 1986, “Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis”, Reidel, Dordrecht, Netherland.
- Primet M, Pichat P, Mathieu M. V, 1971, Infrared Study of the Surface of Titanium Dioxides. Hydroxyl Groups, *Journal of Physical Chemistry*, 75, 1216–1220.
- Rao M V, Rajeshwar K, Verneker, V R P, DuBow, J, 1980, Photosynthetic Production of H₂ and H₂O₂ on Semiconducting Oxide Grains in Aqueous Solutions, *Journal of Physical Chemistry*, 84, 1987–1991.
- Roy P, Berger S, Schmuki P, 2011, TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications, *Angewandte Chemie International Edition*, 50, 2904–2939.
- Schiavello M, (Ed) 1997, “Heterogeneous Photocatalysis”, Wiley, New York, USA.
- Serpone N, Pelizzetti E, (Eds.) 1989, “Photocatalysis: Fundamentals and Applications”, Wiley, Canada
- Sheldon R A, Arends I.W.C. E, Brink, G Ten, Dijksman A, 2002, Green, Catalytic Oxidations of Alcohols, *Accounts of Chemical Research*, 35, 774–781.
- Spasiano D, Marotta R, Di Somma, I, and Mancini G, 2015, Production of pyridinecarboxy aldehydes, nicotinic and isonicotinic and picolinic acids by TiO₂-sacrificial photocatalysis at ambient conditions and in aqueous solution through artificial solar radiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 163, 248–257.
- Spasiano D, Raspolini L, Satyro S, Mancini G, Pirozzi F, and Marotta R, 2016, The role of superficial radicals in the kinetic modeling of 3-pyridinemethanol and 3-pyridinecarboxyaldehyde selective oxidation to vitamin B₃ in water by means of a TiO₂/Cu(II)/UVA-solar photocatalytic system. *Chemical Engineering Journal*, 283, 1176–1186.
- Ten Brink, G J, Arends, I W C E, Sheldon R A, 2000, Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds, *Science*, 287, 1636–1639.

- Wang P-Q, Bai Y, Liu J-Y, Fan Z, Hu Y Q, 2012, One-pot Synthesis of Rutile TiO₂ Nanoparticle Modified Anatase TiO₂ Nanorods Toward Enhanced Photocatalytic Reduction of CO₂ into Hydrocarbon Fuels, *Catalysis Communications*, 29, 185–188.
- Warner J C, Cannon A S, Dye K M, 2004, Green Chemistry, Environmental Impact Assessment Review, 24, 775–799.
- Uyguner C S, Bekbolet M, 2005, Evaluation of Humic Acid Photocatalytic Degradation by UVA-Vis and Fluorescence Spectroscopy, *Catalysis Today*, 101, 267–274.
- Yang S, Liu Y, Guo Y, Zhao J, Xu H, Wang Z, 2003, Preparation of Rutile Titania by Liquid Method at Room Temperature, *Materials Chemistry and Physics*, 77, 501–506.
- Ye Q, Liu P Y, Tang Z F, Zhai L, 2007, Hydrophilic Properties of Nano-TiO₂ Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering, *Vacuum*, 81, 627–631.
- Yu H, Wang X, Sun H, Huo M, 2010, Photocatalytic Degradation of Malathion in Aqueous Solution Using an Au–Pd–TiO₂ Nanotube Film, *Journal of Hazardous Materials*, 184, 753–758.
- 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, Palmisano G, Loddo V, Alagöz O, Augugliaro V and Palmisano L, 2009, Selective photocatalytic oxidation of 4-substituted aromatic alcohols in water with rutile TiO₂ prepared at room temperature. *Green Chemistry*, 11, 510–516.
- Yurdakal S, and Augugliaro V, 2012, Partial oxidation of aromatic alcohols via TiO₂ photocatalysis: the influence of substituent groups on the activity and selectivity. *RSC Advances*, 2, 8375–8380.
- Yurdakal S, Tek B S, Alagöz O, Augugliaro V, Loddo V, Palmisano G, and Palmisano L, 2013, Photocatalytic selective oxidation of 5- (Hydroxymethyl)-2-furaldehyde to 2,5-furandicarbaldehyde in water by using anatase, rutile, and brookite TiO₂ nanoparticles. *ACS Sustainable Chemical and Engineering*, 1, 456–461.

- 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.
- Yuzawa H, Aoki M, Otake K, Hattori T, Itoh H, Yoshida H, 2012, Reaction Mechanism of Aromatic Ring Hydroxylation by Water over Platinum-Loaded Titanium Oxide Photocatalyst, *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (48), 25376–25387.
- Zhang N, Yang M Q, Tang Z R and Xu Y J, 2013, CdS-Graphene Nanocomposites As Visible Light Photocatalyst for Redox Reactions in Water: A Green Route for Selective Transformation and Environmental Remediation. *Journal of Catalysis*, 303, 60–69.

EKLER

EK 1. Ti/TiO₂-NT-30dk (kalsine edilmemiş), Ti/TiO₂-500 ve çıplak titanyum plakaların XRD desenleri

