



**NANOTÜP YAPILI TiO_2 ELEKTROTLARLA
TİCARİ ÖNEME SAHİP BİLEŞİKLERİN
FOTOELEKTROKATALİTİK SENTEZİ**

DOKTORA TEZİ

Sıdika ÇETİNKAYA

Danışman

Prof. Dr. Sedat YURDAKAL

İkinci Danışman

Pror. Dr. Levent ÖZCAN

KİMYA ANABİLİM DALI

Mayıs 2024

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından 221Z085 numaralı proje ile desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

**NANOTÜP YAPILI TiO_2 ELEKTROTLARLA TİCARİ ÖNEME
SAHİP BİLEŞİKLERİN FOTOELEKTROKATALİTİK SENTEZİ**

Sıdıka ÇETİNKAYA

Danışman

Pror. Dr. Sedat YURDAKAL

İkinci Danışman

Prof. Dr. Levent ÖZCAN

KİMYA ANABİLİM DALI

Mayıs 2024

TEZ ONAY SAYFASI

Sıdika ÇETİNKAYA tarafından hazırlanan “Nanotüp Yapılı TiO₂ Elektrotlarla Ticari Öneme Sahip Bileşiklerin Fotoelektrokatalitik Sentezi” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 23/05/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Sedat YURDAKAL

İkinci Danışman : Prof. Dr. Levent ÖZCAN

Başkan : Prof. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi

Üye : Doç. Dr. Aylin ZİYYLAN
Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye : Prof. Dr. Sedat YURDAKAL
Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye : Prof. Dr. Yasemin ÇİMEN MUTLU
Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan ALAGÖZ
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
..... /..... /..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....
Prof. Dr. Bekir YALÇIN
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

23/05/2024

Sıdıka ÇETİNKAYA

ÖZET

Doktora Tezi

NANOTÜP YAPILI TiO_2 ELEKTROTLARLA TİCARİ ÖNEME SAHİP BİLEŞİKLERİN FOTOELEKTROKATALİTİK SENTEZİ

Sıdıka ÇETİNKAYA

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sedat YURDAKAL

İkinci Danışman: Prof. Dr. Levent ÖZCAN

Bu tez çalışması iki temel kısımdan oluşmaktadır. Her iki kısımda da anodik yükseltgenme yöntemiyle Ti levhalar üzerinde nanotüp yapılı TiO_2 'ler farklı süreler için hazırlanmış, 500 °C'de yakılarak kristalinitesi artırılmıştır. Ardından geliştirilen elektrotlar kullanılarak 3-metilpiridinin, B₃ vitaminine seçici fotoelektrokatalitik yükseltgenmesi uygun ışık kaynakları altında ve sulu ortamda gerçekleştirilmiştir. Bir başka deyişle, fotoelektrokatalitik tepkimeler çözücü olarak su, yükseltgen olarak hava veya suyun kullanıldığı oda sıcaklığında, ortam basıncında ve nötral pH'ta yürütüldüğü için çevre dostudur. Elektrokatalitik ve fotokatalitik deneyler de kıyaslama amaçlı yürütülmüştür. Kinetik hesaplamaların ve tepkime mekanizmasının önerilebilmesi için reaktörden belirli zamanlarda alınan numunelerdeki substrat ve ürünlerin derişimleri HPLC ile ve mineralize olan CO₂ miktarı da TOC cihazı ile belirlenmiştir.

Tez çalışmasının ilk kısmında, Ti levhalar üzerindeki nanotüp/nanotel yapılı TiO_2 örnekleri sulu, gliserol veya etilen glikol ortamında farklı deney koşulları altında anodik yükseltgenme yöntemiyle hazırlanmış XRD, SEM-EDX ve elektrokimyasal yöntemlerle (fotoakım profilleri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi) karakterize edilmiştir. Nanoyapılı TiO_2 nispeten büyük Ti levhalar üzerine oluşturulmuştur. Sonuç olarak, bazı hazırlama koşullarında, özellikle etilen glikol ortamında, elektrotların alt ve üst bölgelerinde farklı morfolojik özellikler gözlenmiştir. Elektrotlar, UVA ışığı altında ve

suda 3-metilpiridin 3-piridinmetanol, 3-piridinmetanal ve B₃ vitaminine seçici fotoelektrokatalitik yükseltgenmesi için test edilmiştir. En iyi performans etilen glikol/su/NH₄F (98/2/0,3 w/w) ortamında 36 V gerilimde 3 saat süreyle hazırlanan elektrotla elde edilirken, en kötü performans nanoyapı uzunluğu en kısa olan sulu ortamda hazırlanan elektrotla elde edilmiştir. Reaksiyon mekanizmasının farklı olduğu elektrokatalitik ve fotolitik deneylerde, fotoelektrokatalitik ve fotokatalitik deneylerden farklı olarak karbonil ürünleri oluşmamıştır. Ürünlerin seçicilik değerleri çeşitli elektrotlar için benzer olup; substrat dönüşüm oranı ise nanotüp/nanotel morfolojisi ve toplam aktif yüzey alanını etkileyen elektrot yüzeyindeki TiO₂ miktarına bağlıdır. Sonuçlar aynı zamanda fotoakım yoğunluğunun, XRD pik şiddetinin ve elektriksel iletkenliğin Ti/TiO₂ elektrotlarının fotoelektrokatalitik aktivitesi ile ilişkili olduğunu göstermektedir.

Tez çalışmasının ikinci kısmında, anodik yükseltgenme yöntemiyle Ti levhalar üzerinde nanotüp yapılı TiO₂'ler etilen glikol içinde farklı süreler için (15 dakika-5 saat) hazırlanmış, 500 °C'de yakılarak kristalinitesi artırıldıktan sonra dönüşümlü voltametri ile farklı miktarlarda WO₃ biriktirilmiştir. Hazırlanan elektrotlar XRD, XPS, SEM-EDX ve elektrokimyasal yöntemlerle (fotoakım profilleri) karakterize edilmiştir. Geliştirilen elektrotlar 3-metilpiridin B₃ vitaminine seçici fotoelektrokatalitik yükseltgenmesi UVA, UV-görünür ve görünür bölge ışıkları altında ve sulu ortamda gerçekleştirilmiştir. Elektrokatalitik ve fotokatalitik deneyler de kıyaslama amaçlı yürütülmüştür. Elektrotlar ve çalışma koşulları (TiO₂ nanotüp uzunluğu, TiO₂'e biriktirilen WO₃ miktarı, uygulanan gerilim ve elektrolit derişimi) optimize edilmiştir. Ayrıca bu parametrelerin reaksiyon hızı ve ürün seçiciliği/dağılımı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Kinetik parametreler hesaplanmış ve bir reaksiyon mekanizması önerilmiştir. WO₃ biriktirilmiş ile WO₃ biriktirilmemiş elektrota kıyasla B₃ vitamini verimi önemli ölçüde artmıştır (yaklaşık 17 kat), buna karşın tüm elektrotlar için görünür bölge ışığı altında düşük aktivite elde edilmiş ve hiç 3-piridinmetanol, 3-piridinmetanal veya B₃ vitamini oluşmamıştır. Bu beklenmedik sonuca literatürde ilk kez açıklık getirilmiştir; hazırlanan elektrotlar varlığında görünür ışık altında, yalnızca seçici olmayan fotolitik reaksiyonlar meydana gelirken, UVA ışığı altında, hem B₃ vitaminine seçici fotoelektrokatalitik yükseltgenme hem de seçici olmayan fotolitik reaksiyonlar meydana gelmiştir.

2024, xx + 103 sayfa

Anahtar Kelimeler: Fotoelektrokataliz, 3-Metilpiridin, B₃ vitamini, Seçici yükseltgenme, Fotokataliz, Çevre dostu sentez.



ABSTRACT

Ph. D. Thesis

PHOTOELECTROCATALYTIC SYNTHESIS OF COMMERCIALY VALUABLE MOLECULES BY NANOTUBE-STRUCTURED TiO₂ ELECTRODES

Sıdıka ÇETİNKAYA

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Sedat YURDAKAL

Co-Supervisor: Prof. Levent ÖZCAN

This thesis consists of two main studies. In both studies, nanotube-structured TiO₂s were prepared on Ti plates by anodic oxidation method for different periods, and their crystallinity was increased by calcining at 500 °C. Then, selective photoelectrocatalytic oxidation of 3-methylpyridine to vitamin B₃ with prepared electrodes was carried out under suitable light sources in an aqueous medium. In other words, photoelectrocatalytic reactions are environmentally friendly as they are carried out at room temperature, ambient pressure, and neutral pH using water as the solvent and air or water as the oxidant. Electrocatalytic and photocatalytic experiments were also carried out for comparison purposes. In order to determine the kinetic parameters and the reaction mechanism, the concentrations of the substrate and products in the samples taken from the reactor at certain times were analyzed by the HPLC, and the amount of mineralized CO₂ at the end of the reaction was determined by the TOC.

In the first part of the thesis, nanotube/nanowire structured TiO₂ samples on Ti plates were prepared by anodic oxidation method in aqueous, glycerol, or ethylene glycol medium under different experimental conditions and characterized by XRD, SEM-EDX and electrochemical methods (photocurrent profiles and electrochemical impedance spectroscopy). The nanostructured TiO₂ was prepared on relatively large Ti plates. Consequently, in some preparation conditions, different morphologic properties were

observed in the underside and upside zones of the electrodes, especially in ethylene glycol medium. The electrodes were tested for selective photoelectrocatalytic oxidation of 3-methylpyridine to 3-pyridinemethanol, 3-pyridinemethanal, and vitamin B₃ in water under UVA irradiation. The best performance was found with the electrode prepared in ethylene glycol/water/NH₄F (98/2/0.3 w/w) medium at 36 V potential for 3 h, while the worst was that prepared in aqueous medium, which showed the shortest nanostructure length. Unlike photoelectrocatalysis and photocatalysis, no carbonyl products were obtained in electrocatalytic and photolytic experiments in which the reaction mechanism is different. The selectivity values of the products were similar for the various electrodes, while the morphology of the nanotubes/nanowires and their quantity on the electrode surface which affects the total active surface area were essential for the substrate conversion. The results also show that the photocurrent intensity, XRD peak intensity, and electrical conductivity are correlated with photoelectrocatalytic activity of the Ti/TiO₂ electrodes.

In the second part of the thesis, nanotube-structured TiO₂s on Ti plates were prepared in ethylene glycol for different periods (15 minutes-5 hours), calcined at 500 °C to increase its crystallinity, and finally decorated with WO₃ in different amounts by the cyclic voltammetry. The prepared electrodes were characterized by XRD, XPS, SEM-EDX and electrochemical methods (photocurrent profiles). Selective photoelectrocatalytic oxidation of 3-methylpyridine to vitamin B₃ with prepared electrodes was carried out under UVA, UV-visible, and visible lights in an aqueous medium. Electrocatalytic and photocatalytic experiments were also carried out for comparison purposes. Electrodes and working conditions (TiO₂ nanotube length, amount of WO₃ decorated to TiO₂, applied potential, and electrolyte concentration) are optimized. In addition, the effects of these parameters on the reaction rate and product selectivity/dispersion were investigated. Kinetic parameters were calculated, and a reaction mechanism was proposed. The vitamin B₃ yield was increased significantly by WO₃ decorating (ca. 17 fold) under UVA with respect to undecorated one, while under visible irradiation, low activity and no 3-pyridinemethanol, 3-pyridinemethanal, or vitamin B₃ product selectivity were obtained. This unexpected result was clarified for the first time in the literature; under visible irradiation, only unselective photolytic

reactions occurred, while under UVA, selective photoelectrocatalytic oxidation to vitamin B₃ and unselective photolytic reactions occurred in the presence of catalysts.

2024, xx + 103 pages

Keywords: Photoelectrocatalysis, 3-Methylpyridine, Vitamin B₃, Selective oxidation, Photocatalysis, Environmentally friendly synthesis.



TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Sedat YURDAKAL ve ikinci tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Levent ÖZCAN'a, araştırma ve yazım süresince yardımlarını esirgemeyen her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim. Ayrıca doktora tez savunma jürisine katılma nezaketini gösteren jüri üyelerine teşekkür ederim.

SEM-EDX analizleri için Müh. Mehmet AKKAŞ'a (İLTEM, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Türkiye) ve XRD analizleri için Müh. Hakan ŞAHİN'e (TUAM, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Türkiye) teşekkür ederim.

Maddi desteklerinden dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK proje no: 221Z085) teşekkür ederim.

Bu araştırma boyunca maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme teşekkür ederim.

Sıdika ÇETİNKAYA

Afyonkarahisar 2024

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvii
RESİMLER DİZİNİ	xix
ŞEMALAR DİZİNİ.....	xx
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1 Fotokataliz ve Fotoelektrokataliz.....	3
2.2 TiO ₂ 'in Fotokatalizör Olarak Kullanımı.....	4
2.3 Anodik Yükseltgenme Yöntemiyle Nanotüp Yapılı TiO ₂ 'lerin Üretimi.....	8
2.4 Nanotüp Yapılı TiO ₂ 'lere WO ₃ Biriktirilmesi	10
2.5 3-Metilpiridinin Ana Yükseltgenme Ürünlerinden Biri Olan B ₃ Vitamininin Önemi ve Endüstride Kullanımı.....	11
2.6 Literatürdeki Bazı Fotoelektrokatalitik Çalışmalar	13
3. GEREÇ ve YÖNTEM	26
3.1 Ti Levhaların Hazırlanması	26
3.2 Ti Levha Yüzeyinde Nanotüp Yapıda TiO ₂ 'lerin Oluşturulması	26
3.2.1 Sulu Çözeltide Ti Levhalar Üzerinde Nanotüp Yapılı TiO ₂ 'lerin Hazırlanması.....	27
3.2.2 Gliserol Çözeltisinde Ti Levhalar Üzerinde Nanotüp Yapılı TiO ₂ 'lerin Hazırlanması	27
3.2.3 Etilen Glikol Çözeltisinde Ti Levhalar Üzerinde Nanotüp/Nanotel Yapılı TiO ₂ 'lerin Hazırlanması	28
3.3 WO ₃ Biriktirilmiş TiO ₂ Nanotüplerin Hazırlanması	29
3.4 Karakterizasyon Deneyleri	30
3.5 Fotoelektrokatalitik Deney Sistemi	31
3.6 Analitik Teknikler.....	35
3.7 Kinetik Hesaplamalar	38
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	39

4.1 Su, Gliserol veya Etilen Glikol Ortamında Hazırlanan Nanotüp/Nanotel Yapılı Ti/TiO ₂ Elektrotları ile Çevre Dostu Koşullarda 3-Metilpiridinin Seçici Fotoelektrokatalitik Yükseltgenmesi	39
4.1.1 Karakterizasyon Sonuçları	39
4.1.2 Aktivite Sonuçları	57
4.2 3-Metilpiridinin WO ₃ Biriktirilmiş Nanotüp Yapılı TiO ₂ ile B ₃ Vitaminine Seçici Fotoelektrokatalitik Yükseltgenmesi	65
4.2.1 Karakterizasyon Sonuçları	65
4.2.2 Aktivite Sonuçları	79
5. SONUÇ.....	89
6. KAYNAKLAR.....	91
ÖZGEÇMİŞ.....	100

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

A	Anataz
Å	Angstrom
E _g	Bant aralığı
r ₀	Başlangıç reaksiyon hızı
k	Birinci dereceden tepkime hız sabiti
t	Birincil parçacık boyutu
θ	Bragg açısı
C _{dl}	Çift katman kapasitansı (double layer capacitance)
C _{sc}	Boşluk yükü katmanı kapasitansı (space charge layer capacitance)
R _s	Çözelti direnci (solution resistance)
dk	Dakika
λ	Dalga boyu
e ⁻ /h ⁺	Elektron/boşluk çifti
eV	Elektron volt
ν	Frekans
Hz	Hertz
·OH	Hidroksil radikali
HO ₂ ·	Hidroperoksi radikali
K	Kelvin
kg	Kilogram
m ²	Metrekare
μA	Mikroamper
μm	Mikrometre
μM	Mikromolar
mA	Miliamper
mg	Miligram
mL	Mililitre
mmol	Milimol
mM	Milimolar
mV	Milivolt
M	Molar
nm	Nanometre
Ω	Ohm
h	Plank sabiti
β	Radyan cinsinden pik yarı yüksekliğinin genişliği
R	Rutil
sa	Saat
s	Saniye
°C	Santigrat derece
cm	Santimetre
S	Simens
·O ₂ ⁻	Süperoksit radikali
F	Farad

V	Volt
W	Watt
R _{ct}	Yük aktarım direnci (charge transfer resistance)
R _{sc}	Boşluk yükü katmanını direnci (space charge layer resistance)

Kısaltmalar

A _q	Sulu
CB	İletkenlik bandı (conduction band)
DHA	1,3-Dihidroksiaseton
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
EK	Elektrokatalitik
EG	Etilen glikol
FDC	2,5-Diformilfuran
FDCA	2,5-Furandikarboksilik asit
FEK	Fotoelektrokatalitik
FFA	2-Formil-5-furan karboksilik asit
FK	Fotokatalitik
GB	Görünür bölge
GLAD	Gliseraldehit
GLY	Gliserol
HMF	5-Hidroksimetil-2-furaldehit
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
ITO	İndiyum kalay oksit
4-MBA	4-Metoksibenzil alkol
3-MP	3-Metilpiridin
NT	Nanotüp
3-PA	3-Piridinkarboksilik asit
PAA	4-Metoksibenzaldehit (p-Anisalaldehit)
ppm	Milyonda bir
RHE	Tersinir hidrojen elektrot (reversible hydrogen electrode)
rpm	Bir dakikadaki devir sayısı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SEM-EDX	Taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılım X-ışını spektrometresi
UV	Ultraviyole ışık (morötesi ışık)
UV-GB	Ultraviyole-görünür bölge ışığı
UVA	UV ışığının düşük enerjili kısmı
TOC	Toplam organik karbon
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-ışını difraktometresi
VB	Değerlik bandı (valence band)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 (a) Anataz, (b) brukit, (c) rutil ve (d) TiO_2 'in üç kristal fazının bant yapısı diyagramının kristal yapı diyagramı (Chen vd. 2024).....	5
Şekil 2.2 (a) TiO_2 nanotüplerin yatay ve (b) kesit görüntüleri, (c) F^- içeren bir elektrolitte nanotüp yapısının elektrokimyasal oluşumu sırasında hareketli iyonların taşınmasını gösteren şematik görüntü, (d) uygulanan bir gerilim altında anodizasyon sırasındaki tipik akım-zaman (j-t) özellikleri ve (e) akış mekanizması yoluyla tüp duvarının büyümesini gösteren diyagram (Jo vd. 2023).....	9
Şekil 2.3 3-Metilpiridin ve yükseltgenme ürünlerinin kimyasal yapısı	12
Şekil 2.4 ITO yüzeyindeki TiO_2/WO_3 yüzeyindeki FEK su ayrışma tepkimesi için mekanizması (Prabhu vd. 2018).....	14
Şekil 2.5 (a) WO_3 'in değerlik ve iletkenlik bant diyagramı ile su ve 3-metilpiridin (3-MP)'in 3-piridinkarboksilik aside (B_3 vitamini, 3-PA) yükseltgenme gerilimi diyagramı. (b) Bir WO_3 fotoanot bazlı FEK hücresinde B_3 vitamini ve hidrojen sentezinin şematik diyagramı (Tang vd. 2019)	15
Şekil 2.6 pH 5'te 0,50 V'da $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{NT-1sa-500-Pt-4}$ anodu kullanılarak zamana karşı HMF'nin FEK yükseltgenmesinin temsili çalışması. HMF (◆), FDC (■) ve FFA (▲) derişimleri sol eksendedir; FDC (□) ve FFA (Δ) yönünde seçicilik ve dönüşüm (●) değerleri sağ eksendedir (Özcan vd. 2017).....	16
Şekil 2.7 $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{NT-30dk-500}$ elektrodu kullanılarak farklı Na_2SO_4 derişimi için FEK 3-piridinmetanol (0,5 mM) yükseltgenmesinin k (■) ve $-r_0$ (◆) değerlerinin sonuçları. Karıştırma hızı: 200 rpm. pH ~ 7. Uygulanan gerilim: Ag/AgCl (3M KCl)'e karşı 0,5 V (Yurdakal vd. 2020).....	18
Şekil 2.8 $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{NT-30dk-500}$ elektrot ile 3-piridinmetanolün (0,50 mM) FEK yükseltgenmesinin k (■) ve $-r_0$ (◆) ile gerilim değerlerine karşı sonuçları. $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 5$ mM. Karıştırma hızı: 200 rpm. pH=7. Referans elektrot: Ag/AgCl (3M KCl) (Yurdakal vd. 2020).....	18

Şekil 2.9 BiVO ₄ 'ta gliserol yükseltgenmesinin enerji profili. a) Siyah ve kırmızı çizgiler sırasıyla terminal ve orta karbonda meydana gelen reaksiyonları temsil etmektedir. b) FEK olarak gliserolün DHA'ya yükseltgenmesini gösteren şematik çizim (Liu vd. 2019).....	20
Şekil 2.10 3 boyutlu mikro akış kanalları olarak gözenekli karbon fiberler üzerindeki WO ₃ /TiO ₂ heteroyapılarında FEK gliserol yükseltgenmesinin şematik gösterimi (Gu vd. 2021)	21
Şekil 2.11 N ₂ atmosferi ve UV-görünür bölge ışığı altında elektrolit olarak kullanılan LiClO ₄ varlığında CH ₃ CN'de FEK 4-MBA yükseltgenmesinin reaksiyon mekanizması (Yurdakal vd. 2023)	22
Şekil 3.1 Farklı derişimlerdeki H ₂ O ₂ ile aşırı miktardaki TiOSO ₄ çözeltisinin UV-görünür bölge spektrofotometresi ile belirlenen absorpsiyon spektrumları (a) ve kalibrasyon eğrisi (b)	37
Şekil 3.2 FEK tepkimesinde NT-4sa-1WO ₃ elektrodu kullanılarak zamana karşı H ₂ O ₂ derişim değerleri. Uygulanan gerilim: 0,5 V, pH 7, [Na ₂ SO ₄] = 5 mM. Spektrofotometrik analizler öncesinde numuneye fazla miktarda TiOSO ₄ eklenmiştir	38
Şekil 4.1 Sulu (a), gliserol (b) ve etilen glikol (c) ortamlarında hazırlanan Ti/TiO ₂ elektrotlarının XRD'si. Metalik titanyumdan ve farklı TiO ₂ fazlarından oluşan standart PDF kartları (d). A: anataz, R: rutil, Ti: titanyum. Anataz için desen: PDF 00-021-1272, rutil için: PDF 01-089-0552 ve Ti için: PDF 00-044-1294	40
Şekil 4.1 (Devam) Sulu (a), gliserol (b) ve etilen glikol (c) ortamlarında hazırlanan Ti/TiO ₂ elektrotlarının XRD'si. Metalik titanyumdan ve farklı TiO ₂ fazlarından oluşan standart PDF kartları (d). A: anataz, R: rutil, Ti: titanyum. Anataz için desen: PDF 00-021-1272, rutil için: PDF 01-089-0552 ve Ti için: PDF 00-044-1294.....	41
Şekil 4.2 Metalik titanyumun ve TiO ₂ 'in farklı fazlarının standart PDF kartlarının değerleri. Anataz için desen: PDF 00-021-1272, rutil için: PDF 01-089-0552 ve Ti için: PDF 00-044-1294.....	42

Şekil 4.3 EG5 elektrodunun XRD analizleri. Bu analiz üzerinde metalik titanyumun ve farklı TiO ₂ fazlarının standart PDF kartları ile kristal yüzleri de gösterilmiştir. Anataz için desen: PDF 00-021-1272, rutil için: PDF 01-089-0552 ve Ti için: PDF 00-044-1294.	43
Şekil 4.4 Sulu ortamda (150 veya 400 mM HF) hazırlanan Ti/TiO ₂ elektrotlarının SEM görüntüleri. Görüntüler elektrot yüzeylerinin alt ve üst kısmından alınmıştır. Büyütme: 200,000x	46
Şekil 4.5 Gliserol ortamında hazırlanan Ti/TiO ₂ elektrotların SEM görüntüleri. Görüntüler elektrot yüzeylerinin alt ve üst kısmından alınmıştır. Büyütme: 200,000x	47
Şekil 4.6 Etilen glikol ortamında hazırlanan Ti/TiO ₂ elektrotların SEM görüntüleri. Görüntüler elektrot yüzeylerinin alt ve üst kısmından alınmıştır. Büyütme: 200,000x.....	48
Şekil 4.6 (Devam) Etilen glikol ortamında hazırlanan Ti/TiO ₂ elektrotların SEM görüntüleri. Görüntüler elektrot yüzeylerinin alt ve üst kısmından alınmıştır. Büyütme:200,000x.....	49
Şekil 4.7 Aq2-20V-6sa (a) Gly1-20V-6sa (b) ve EG5-36V-3sa (c) elektrotlarının (foto)akım-gerilim davranışları. Ölçümler UVA ışığı altında “5 mM Na ₂ SO ₄ ” (siyah) ve “5 mM Na ₂ SO ₄ + 0,50 mM 3-metilpiridin” (kırmızı) içeren çözelti ortamında elde edilmiştir. Karanlıkta yapılan ölçümler üst üste binmiştir (yeşil ve mavi). Referans elektrot: Ag/AgCl (3 M KCl). Çözeltiye daldırılmış levhanın yüzey alanı: 25 cm ² . pH~7.....	50
Şekil 4.8 Aq2-20V-6sa (a), GLY1-20V-6sa (b) ve EG5-36V-3sa (c) elektrotlarının yalnızca 5 mM Na ₂ SO ₄ (kırmızı) ve 0,5 mM 3-metilpiridin ve 5 mM Na ₂ SO ₄ (mavi) varlığında gerilime karşı fotoakım davranışı. Analiz sırasında UVA ışığı her 10 saniyede bir açılıp kapatılmıştır. Referans elektrot: Ag/AgCl (3 M KCl). Levhanın çözeltiye daldırılan yüzey alanı: 25 cm ² . pH ~7	51
Şekil 4.9 Aq2, GLY1 ve EG5 elektrotları ile karanlık ve UVA ışığı altında, 500 mV'da "5 mM Na ₂ SO ₄ " veya "5 mM Na ₂ SO ₄ + 0,5 mM 3-metilpiridin" çözeltisinde fit etmek için kullanılan eşdeğer elektrik devresi.....	53

Şekil 4.10 Karanlıkta (a) ve UVA ışığı altında (b) 500 mV'da "5 mM Na ₂ SO ₄ " veya "5 mM Na ₂ SO ₄ + 0,5 mM 3-metilpiridin" çözeltisinde Aq2 elektrodunun Nyquist grafikleri	54
Şekil 4.11 Karanlıkta (a) ve UVA ışığı altında (b) 500 mV'da "5 mM Na ₂ SO ₄ " veya "5 mM Na ₂ SO ₄ + 0,5 mM 3-metilpiridin" çözeltisinde GLY1 elektrodunun Nyquist grafikleri	55
Şekil 4.12 Karanlıkta (a) ve UVA ışığı altında (b) 500 mV'da "5 mM Na ₂ SO ₄ " veya "5 mM Na ₂ SO ₄ + 0,5 mM 3-metilpiridin" çözeltisinde EG5 elektrodunun Nyquist grafikleri	56
Şekil 4.13 Zamana karşı UVA ile suda 3-piridinmetanol (■), 3-piridinmetanal (▲) ve B ₃ vitaminine (✕) fotoelektrokatalitik 3-metilpiridin (◆) yükseltgenmesi için Aq2 (a), GLY1 (b) ve EG5 (c) ile gerçekleştirilen deneyleri temsil etmektedir. Substrat derişimleri sol, ürün derişimleri ise sağ ekseninde verilmiştir.....	61
Şekil 4.14 EG5 elektroduyla 3-metilpiridin'in FEK yükseltgenmesi sırasında oluşan H ₂ O ₂ ile TiOSO ₄ arasında oluşan kompleksin absorpsiyon spektrumları	63
Şekil 4.15 UVA ışığı altında 3-metilpiridin'in FEK (◆) veya FK (●) yükseltgenmesi sırasında oluşan H ₂ O ₂ derişiminin zamana karşı grafiğı. FK olanların H ₂ O ₂ değerleri sağ ekseninde verilmiştir.....	63
Şekil 4.16 (a) Ti levhalar ve farklı zamanlarda (15 dakikadan 5 saate kadar) anodik yükseltgeme yöntemiyle Ti levhalar üzerinde elde edilen nanotüp yapılı TiO ₂ 'lerin XRD kırınimleri. A: Anataz, R: Rutil, Ti: metalik titanyum. (b) Ti anotları üzerinde WO ₃ biriktirilmiş nanotüp yapılı TiO ₂ 'lerin XRD kırınimleri. A: Anataz, R: Rutil, Ti: metalik titanyum	67
Şekil 4.17 Nanotüp yapılı Ti/TiO ₂ fotoanotların SEM görüntüleri	68
Şekil 4.18 Ti/TiO ₂ ve WO ₃ biriktirilmiş Ti/TiO ₂ fotoanotların SEM görüntüleri.....	69
Şekil 4.18 (Devam) Ti/TiO ₂ ve WO ₃ biriktirilmiş Ti/TiO ₂ fotoanotların SEM görüntüleri.....	70
Şekil 4.18 (Devam) Ti/TiO ₂ ve WO ₃ biriktirilmiş Ti/TiO ₂ fotoanotların SEM görüntüleri.....	71

Şekil 4.19 NT-4sa-1WO ₃ elektrodunun SEM-EDX haritalama sonuçları ve elementel spektrum sonuçları	72
Şekil 4.19 (Devam) NT-4sa-1WO ₃ elektrodunun SEM-EDX haritalama sonuçları ve elementel spektrum sonuçları.	73
Şekil 4.20 NT-4sa-1WO ₃ 'in XPS spektrumları; (a) Ti 2p, (b) O 1s ve (c) W 4f	74
Şekil 4.21 NT-4sa'in XPS spektrumları; (a) Ti 2p ve (b) O 1s	75
Şekil 4.22 NT-4sa-0,5WO ₃ 'in XPS spektrumları; (a) Ti 2p, (b) O 1s ve (c) W 4f	75
Şekil 4.23 NT-4sa-1WO ₃ -500'ün XPS spektrumları; (a) Ti 2p, (b) O 1s ve (c) W 4f. ..	76
Şekil 4.24 NT-4sa-2WO ₃ 'in XPS spektrumları; (a) Ti 2p, (b) O 1s ve (c) W 4f	77
Şekil 4.25 NT-4sa (a) ve NT-4sa-1WO ₃ (b) elektrotlarının doğrusal taramalı voltamogramları. Ölçümler UVA ışığı altında “5 mM Na ₂ SO ₄ ” (mavi) ve “5 mM Na ₂ SO ₄ + 0,50 mM 3-metilpiridin” (siyah) içeren çözelti ortamında elde edilmiştir. Aynı çözelti ortamında karanlıkta elde edilen voltamogramlar üst üste binmiştir (kırmızı ve yeşil). Referans elektrot: Ag/AgCl (3 M KCl). Çözeltiye daldırılmış levhanın yüzey alanı: 25 cm ² . pH ~7	78
Şekil 4.26 NT-4sa (a) ve NT-4sa-1WO ₃ (b) elektrotlarının doğrusal taramalı voltamogramları. Ölçümler görünür ışık altında “5 mM Na ₂ SO ₄ ” (yeşil) ve “5 mM Na ₂ SO ₄ + 0,50 mM 3-metilpiridin” (siyah) içeren çözelti ortamında elde edilmiştir. Aynı çözelti ortamında karanlıkta elde edilen voltamogramlar üst üste binmiştir (kırmızı ve mavi). Referans elektrot: Ag/AgCl (3 M KCl). Çözeltiye daldırılmış levhanın yüzey alanı: 25 cm ² . pH ~7	79
Şekil 4.27 NT-4sa (kırmızı) ve NT-4sa-1WO ₃ (mavi) elektrotlar ile “5 mM Na ₂ SO ₄ + 0,50 mM 3-metilpiridin” içeren çözeltide UVA (a) ve görünür ışık (b) altında elde edilen foto-akım davranışı. Her 10 saniyede bir lambalar açılıp kapatılmıştır. Referans elektrot: Ag/AgCl (3 M KCl). Levhanın çözeltiye daldırılan yüzey alanı: 25 cm ² . pH ~7.....	79

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 N ₂ veya O ₂ varlığında CH ₃ CN'de TiO ₂ (rutil)/Ti kullanılarak FEK yükseltgenmesi için substratların dönüşümü ve akım verimi (Yurdakal vd. 2023).....	24
Çizelge 3.1 Elektrotların hazırlanma koşulları.....	29
Çizelge 3.2 315-400 nm ile 400-1050 nm arasında ölçüm yapan bir radyometre (Deltaohm, DO9721) ile belirlenen ışık şiddeti değerleri	34
Çizelge 4.1 Ti levhaları üzerindeki TiO ₂ 'in kristal fazları, fazların pik alanları ve birincil parçacık boyutları. A: Anataz; R: Rutil	44
Çizelge 4.2 Deneysel empedans verilerinin fit edilmesiyle elde edilen eşdeğer devre parametre değerleri	57
Çizelge 4.3 Sulu ortamda hazırlanan nanoyapılı Ti/TiO ₂ elektrotlar kullanılarak UVA ışığı altında pH 7'de 3-metilpiridinin (0,5 mM) FEK yükseltgenmesine ait deney sonuçları. [Na ₂ SO ₄]: 5 mM, Gerilim: 0,5 V.....	58
Çizelge 4.4 Gliserol (GLY) çözeltisinde hazırlanan nanoyapılı Ti/TiO ₂ elektrotlar kullanılarak UVA ışığı altında pH 7'de 3-metilpiridinin (0,5 mM) FEK yükseltgenmesine ait deney sonuçları. [Na ₂ SO ₄]: 5 mM, Gerilim: 0,5 V ..	59
Çizelge 4.5 Etilen glikol (EG) çözeltisinde hazırlanan nanoyapılı Ti/TiO ₂ elektrotlarla UVA ışığı altında pH 7'de 3-metilpiridinin (0,5 mM) FEK yükseltgenmesine ait deney sonuçları. [Na ₂ SO ₄]: 5 mM, Gerilim: 0,5 V	60
Çizelge 4.6 EG5-36V-3sa elektrudu kullanılarak UVA ışığı altında pH 7'de 3-metilpiridinin (0,5 mM) FEK yükseltgenmesine ait deney sonuçları. [Na ₂ SO ₄]: 5 mM, Gerilim (sadece EK ve FEK için): 0,5 V	62
Çizelge 4.7 EG5-36V-3sa elektrudu kullanılarak farklı substratların (0,5 mM) UVA ışığı altında pH 7'de FEK yükseltgenmesinin deney sonuçları. [Na ₂ SO ₄]: 5 mM, Gerilim: 0,5 V	64

Çizelge 4.8 Ti levhaları üzerindeki TiO ₂ 'in kristal fazları, fazların pik alanları ve birincil parçacık boyutları ve nanotüplerin ortalama iç çapı ve duvar kalınlıkları. NT: nanotüp. A: Anataz; R: Rutil.....	66
Çizelge 4.9 Anodik yükseltgeme yöntemi ile farklı zamanlarda hazırlanan nanotüp yapılı Ti/TiO ₂ elektrotları ile 3-metilpiridinin (0,5 mM) FEK yükseltgenmesine ait deney sonuçları. Başlangıç pH 7, Gerilim: 0,5 V, [Na ₂ SO ₄]: 5 mM, Işık kaynağı: UVA	81
Çizelge 4.10 3-Metilpiridinin (0,5 mM) NT-4sa ve WO ₃ biriktirilmiş NT-4sa elektrotları ile FEK, EK ve FK yükseltgenmesine ait deney sonuçları. Başlangıç pH 7, Gerilim: 0,5 V, [Na ₂ SO ₄]: 5 mM, Işık kaynağı (FK ve FEK için): UVA	82
Çizelge 4.11 3-Metilpiridinin (0,5 mM) NT-4sa-1WO ₃ elektrodu ile farklı gerilim ve tuz derişimi değerlerinde yürütölen FEK yükseltgenmesine ait deney sonuçları. Başlangıç pH 7, Işık kaynağı: UVA	83
Çizelge 4.12 NT-4sa ve NT-4sa-1WO ₃ elektrodu ile 3-metilpiridinin (0,5 mM) FEK yükseltgenmesi ve NT-4sa-1WO ₃ ile EK ve FK yükseltgenmelerinin deney sonuçları. Başlangıç pH 7, Gerilim: 0,5 V, Işık kaynağı: görünür ışık	84
Çizelge 4.13 3-Metilpiridinin (0,5 mM) fotolitik yükseltgenmesine ait deney sonuçları. Başlangıç pH 7, [Na ₂ SO ₄]: 5 mM	85
Çizelge 4.14 3-Metilpiridinin (0,5 mM) WO ₃ biriktirilmiş elektrotlar ile FEK yükseltgenmesine ait deney sonuçları. Başlangıç pH 7, Gerilim: 0,5 V, Işık kaynağı: UV-görünür ışık.....	86
Çizelge 4.15 UVA veya görünür ışık altında NT-4sa-1WO ₃ elektrodu ile farklı substratların (0,5 mM) FEK yükseltgenmesine ait deney sonuçları. Başlangıç pH 7, Gerilim: 0,5 V, [Na ₂ SO ₄]: 5 mM.....	88

RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa
Resim 3.1 Anodik yükseltgenme işleminin uygulandığı iki elektrotlu sistem (üstte) ve NT-4sa-1WO ₃ elektrodun resmi (altta).....	27
Resim 3.2 FEK ve EK deneylerin gerçekleştirildiği sistemin düzeneği. Sağ tarafta sistem ışık açıkken görülmektedir.....	32
Resim 3.3 UV-GB ve GB ışık kaynakları ile yapılan FEK ve EK deney düzeneğinin resmi.....	33
Resim 3.4 3-Metilpiridin'in fotolitik yükseltgenmesi için kullanılan UVA (a) ve UV-GB (veya GB) (b) ışık altında homojen yükseltgenme sistemi	33
Resim 3.5 FK ve FEK deneylerinin gerçekleştirildiği sistemde kullanılan UV lambanın (8 W, philips) spektrumu (a), UV-GB veya GB sistemde kullanılan tungsten halojen lambanın (100 W) spektrumu (b)	34

ŞEMALAR DİZİNİ

Sayfa

Şema 2.1 HMF'nin FEK yükseltgenmesinden FDC ve FFA üretimi için önerilen reaksiyon mekanizması (Yurdakal vd. 2023)	17
Şema 2.2 3-Piridinmetanolün fotokatalitik (FK) ve FEK yükseltgenmesi için önerilen reaksiyon mekanizması (Yurdakal vd. 2020)	17
Şema 2.3 Atmosfere (N ₂ veya O ₂) bağlı olarak 4-metoksibenzil metil eterin karbonil bileşiklerine FEK yükseltgenmesi için önerilen bir reaksiyon mekanizması (Yurdakal vd. 2023)	23
Şema 4.1 Sırasıyla fotolitik veya FEK (EK ve FK ile birlikte) reaksiyonları ile tam mineralizasyon ve kısmi yükseltgenme reaksiyon mekanizma önerisi	88

1. GİRİŞ

Kimya endüstrisinde organik bileşiklerin sentezleri, toksik yükseltgenler varlığında organik çözücüler içinde ve ağır metal katalizörleri ile yüksek basınç/sıcaklık koşullarında yürütülür. Çevre dostu koşullarda yürüyen fotoelektrokataliz, geleneksel proseslere alternatif olabilir. Bu çalışma ile son yıllarda gelişme gösteren “fotoelektrokatalitik sentez” konusunda çalışmalar yapılması amaçlanmıştır. Bu çalışma ile çözücü olarak suyun, yükseltgen olarak havadaki oksijenin (veya suyun) ve ışık kaynağı olarak güneşin kullanıldığı, ortam sıcaklığı ve basıncında, minimum elektrolit derişiminde ve mümkünse nötral koşullarda ticari öneme sahip B₃ vitamini gibi moleküllerin sentezlenebileceği nanotüp yapılı TiO₂ elektrotlar geliştirmek hedeflenmiş, bu hedefe de WO₃ biriktirilmiş nanotüp yapılı TiO₂ malzemelerle yaklaşılmıştır. B₃ vitamini sentezi sadece görünür bölge ışığı ile yapılamazken, ultraviyole A (UVA) ışığı ile yüksek seçicilikte olabilmektedir. Ancak güneş ışığında da UVA kısmı bulunduğu için, güneş ışığı altında da bu tepkime uygun filtre kullanarak yürütülebilir.

Bu tez çalışmasında Ti/TiO₂ nanoyapılı elektrotların anodik yükseltgenme yöntemiyle hazırlanmasında çözelti ortamının, uygulanan gerilimin ve zamanın etkisi detaylı olarak incelenmiştir. Bildiğimiz kadarıyla, ilk kez bu çalışmada anodik yükseltgenme yoluyla nanoyapı hazırlamaya yönelik birçok yöntem, elektrotların alt ve üst bölgeleri dikkate alınarak karşılaştırılmış ve seçici yükseltgenme açısından test edilmiştir. Ayrıca bazı nanotüp yapılı elektrotlara elektrokimyasal yöntem kullanılarak farklı miktarlarda WO₃ biriktirilmiştir. Tüm elektrotlar karakterize edilmiştir. TiO₂ yüzeyinde biriktirilen madde miktarı, elektrolit olarak kullanılan tuz derişimi, uygulanan gerilim gibi birçok parametrenin 3-metilpiridin bileşiğinin ticari öneme sahip ürünlerinin yükseltgenmesine ve ürün dağılımı/seçiciliğine etkisi araştırılarak, en uygun koşullar belirlenmiştir. Fotoelektrokatalitik (FEK) deneyler “UVA”, “UV-görünür bölge (UV-GB)” ve “görünür bölge (GB)” ışığı ile çalışılarak, ışın bölgesinin ilgili yükseltgenme tepkimesine etkisi de incelenmiştir.

Tez çalışmamıza başladığımızda FEK olarak seçici 3-metilpiridin yükseltgenmesi üzerine literatürde sadece bir çalışma yayınlanmıştır (Tang vd. 2019). Fotoanot olarak

sadece WO₃ kullanılarak B₃ vitamininin sentezlendiği bu çalışmada yüksek seçicilik değeri elde edilmesine rağmen dönüşüm değeri çok düşüktür; 3 saatlik FEK tepkimesi sonunda dönüşüm değeri sadece yaklaşık %8 olarak belirlenmiştir. Ayrıca tepkime 1,5 M H₂SO₄ içinde yürütüldüğü için çevre dostu değildir ve yüksek asidik ortamın sonucunda bir miktar da W korozyonu gözlenmiştir.

Bu tez çalışmasında, Tang vd. (2019) nin çalışmasından farklı olarak, sadece WO₃ yerine etkin nanotüp yapılı TiO₂'lere WO₃ biriktirilerek hem daha etkin yüzey alanı elde etmek hem de iki yarı iletkenin birlikteliği ile bir sinerji yakalamak amaçlanmıştır. Ayrıca, bu şekilde görece pahalı WO₃'in çok daha az miktarının TiO₂ yüzeyine biriktirilmesi söz konusu olup, malzeme maliyetinin ciddi miktarda düşmesi beklenmektedir. Üstelik çalışma koşullarındaki çözücü su olduğu için Tang vd. (2019) nin çalışmasında olduğu gibi oldukça asidik değil, çevre dostudur.

Sadece UVA ışığı altında katkısız ve Pt, Au ve Pd katkılı nanotüp yapılı TiO₂'lerle fotoelektrokatalitik olarak 3-piridinmetanol yükseltgenmesi çalışmamızın sonuçları iki prestijli dergide yayınlanmıştır (Yurdakal vd. 2020, Yurdakal vd. 2021). Önceki çalışmamızda katkılanan malzeme metalik formda (Pt⁰ gibi) soy metaller iken, bu çalışmamızda WO₃'tir. Bu çalışmada sadece UVA ışığı altında değil, UV-GB ve GB ışığı altında da çalışılarak ışın bölgesinin ilgili sentez tepkimesine etkisi de incelenmiştir.

FEK organik sentezler üzerine, son yıllarda önemli bir artış olmasına rağmen, sınırlı sayıda çalışma yayınlanmıştır. Çalışmalarımızla bu önemli boşluğa katkıda bulunmayı sürdürmeyi hedeflemekteyiz. Çevre dostu koşullarda FEK organik sentez çalışmaları, çevreye zarar veren endüstriyel yöntemlere alternatif olarak kabul görmesi gelecek hedefimizdir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Karbonil bileşiklerine seçici yükseltgenme tepkimeleri kimya endüstrisi için oldukça önem arz etmektedir. Karbonil bileşikleri kimya sanayisinin polimer ve ilaç endüstrisi gibi alanlarında ara madde veya hammadde olarak yaygın olarak kullanılmaktadır (Lorber vd. 1996, Coleman vd. 2000, Kurusu 2000). Endüstri ölçeğinde karbonil bileşiklerinin sentezi, ilgili alkollerden yola çıkılarak sıvı fazında Mn, Co ve Ce gibi geçiş metal tuzları katalizörlüğünde, asidik ortamda ve genellikle düşük verimde gerçekleştirilmektedir. Ayrıca geçiş metali katalizörlerinin kullanıldığı tepkimelerde, istenmeyen yan ürünler ve toksik 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 kirliliğinin günümüzde geldiği noktaya bakıldığında, daha yaşanılabilir bir gelecek için kimya endüstrisinde çevre dostu yöntemler geliştirmek zorunda olduğumuz aşikardır. Havadaki oksijenin ucuzluğu, bolluğu, toksik olmayışı ve sürekliliği gibi nice eşsiz özelliği dikkate alınırsa oksijen ideal bir yükseltgendir. Katalizör olarak geçiş metali komplekslerinin kullanıldığı nispeten ılımlı tepkime şartlarında oksijen veya havanın yükseltgen olarak kullanıldığı birçok proses geliştirilmiştir (Warner vd. 2004, Kirchhoff 2005, Kidwai ve Mohan 2005). Bu çalışmalarda çözücü seçimi de oldukça önemlidir. Örneğin su veya süper kritik koşullarda CO₂ gibi çözücüler çevre dostudur. Özellikle su, ucuz, bol ve toksik olmayışı gibi sebeplerle kuşkusuz ideal bir çözücüdür. Ayrıca kimya endüstrisinde enerji kaynağı olarak da, insanoğlu için sonsuz bir kaynak olan güneşten yararlanmak çevre için eşsiz bir seçim olacaktır.

2.1 Fotokataliz ve Fotoelektrokataliz

Fotokataliz, fotokimya ve katalizin birlikteliği ile bir kimyasal tepkimenin ışık (uygun enerjili) ve katalizör varlığında gerçekleştirilmesidir (Serpone ve Pelizzetti 1989). Fotoelektrokataliz ise bu sisteme elektriksel gerilimin de dahil edilmesidir. Fotokatalizde, uygun enerjili ışın ile e^-/h^+ (elektron/boşluk) çifti oluşur. Uygun türlerle buluşamayan e^-/h^+ çiftleri, tekrar birleşerek (recombination) ısıya dönüşür. Fotoelektrokatalitik işlemde ise e^-/h^+ çifti oluşumundan sonra, e^- katoda ilerler ve tekrar

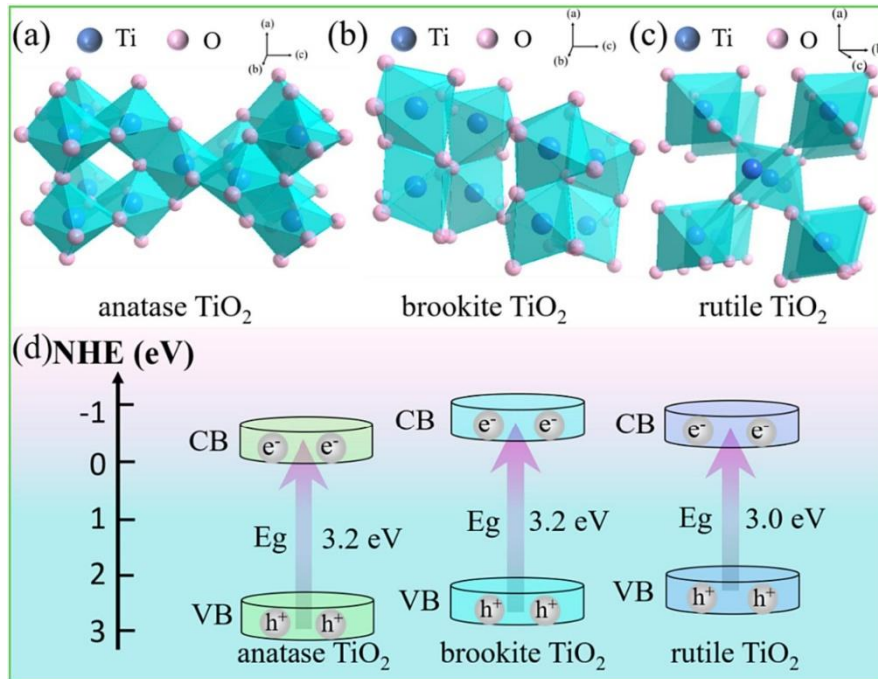
birleşme olasılığı düşer (Özcan vd. 2013). Bu sebeple FEK'in etkinliği fotokatalitiğe (FK) göre daha yüksektir. FK ve FEK işlemlerle havadaki oksijenin (veya suyun) yükseltgen, suyun çözücü ve güneşin enerji kaynağı olarak kullanıldığı çevre dostu koşullarda ticari öneme sahip bileşiklerin sentezleri yapılabilir (Özcan vd. 2013, Augugliaro vd. 2015). Üstüne üstlük bu işlemler oda sıcaklığında ve ortam sıcaklığında hem ekonomik hem de güvenli bir şekilde gerçekleştirilebilir.

2.2 TiO₂'in Fotokatalizör Olarak Kullanımı

Fujishima ve Honda (1972) nın TiO₂'i elektrot olarak kullandıkları bir sistemde suyun elektrolizini gerçekleştirmesiyle fotokataliz ve fotoelektrokataliz çalışmaları hız kazanmıştır. Bu süreçlerde ZnO, CdS, Fe₂O₃ ve ZnS gibi farklı yarı iletkenler kullanılsa da oldukça aktif oluşu, toksik olmayışı, ucuzluğu, uygun optik/elektronik nitelikleri, kimyasal kararlılığı ve fotokorozyona karşı dayanıklı olması (ışık altında kararlı) nedeniyle literatürde ve endüstride TiO₂ en yaygın kullanılan katalizördür (Fujishima vd. 2000, Palmisano vd. 2007). Titanya nanotüpleri diğer TiO₂ nanomalzeme türleriyle karşılaştırıldığında fotokatalizde daha iyi fiziksel ve kimyasal özellik gösterir. Bununla birlikte, anataz nanoparçacıkları için 3,2 eV'luk büyük enerji bant aralığı enerjisi nedeniyle, katkılama yoluyla TiO₂'in bant aralığını daraltmak için önemli girişimlerde bulunulmuştur (Dao vd. 2024).

Uygun morfolojik ve optik özelliği, düşük üretim maliyeti, kimyasal ve termal kararlılığı nedeniyle TiO₂, fotoelektrokataliz için en uygun malzemelerden biridir. TiO₂ nanoyapıları birçok yolla sentezlenebilmektedir fakat araştırma alanında titanyumun elektrokimyasal anodizasyonu en yaygındır. Bunun ana sebebi, ekonomik bir şekilde anodizasyon parametrelerine (elektrolit, anodizasyon gerilimi, zaman vb.) dayalı olarak kontrollü/özel morfolojiye sahip farklı nanoyapılar elde etme olanağıdır. Bu nanoyapılar nanotüpler, nanogözenekler, nanoteller vb. gibi farklı morfolojilerle sentezlenmiştir. TiO₂ nanotüpleri yüksek yüzey alanı/hacim oranlarına sahiptir bu da malzemenin fotokatalitik aktivitesinin geliştirilmesine olanak sağlamıştır ve giderek daha fazla ilgi görmektedir (Sánchez-García vd. 2023).

TiO₂'in anataz, rutil ve brukit olmak üzere doğada esas olarak üç kristal fazı vardır. Şekil 2.1'de görüldüğü gibi bu üçünün ortak özelliği yapının temel biriminin TiO₆ oktahedron olmasıdır. Ara bağlantı yolu ve oktahedron distorsiyonu üç kristal form arasındaki farklardır. Anataz ve rutil fazı tetragonal, brukit fazı ise ortorombik yapıdadır. Rutil ve anatazın simetrisine göre brukit kristalinin simetrisi çok daha azdır. TiO₂ oktahedronu büyük bir distorsiyona sahiptir ve rutil en kararlı kristal fazdır. Brukit fazının, rutil ve anataza göre saf olarak sentezi zor olduğundan daha az çalışılmaktadır. Brukit kristal yapısındaki oktahedral TiO₆'nın özel düzenlemesi, kristalde “c” eksenini boyunca kanalların oluşumunu sağlar. Böylece bazı daha küçük katyonlar bu kanala bağlanabilir, bu da onun kataliz alanında potansiyel uygulamalara sahip olmasını sağlar. Oktahedral zincirin özel bağlantısı, {100} kristal düzleminde katalitik aktif atomlar olarak kullanılabilen açıkta kalan O atomlarının oluşmasını sağlar. Bu yapısal farklılıklar üç kristalli TiO₂'in farklı elektronik bant yapılarının oluşmasına neden olur. Çoğu çalışma anataz, rutil ve brukitin bant aralığı enerjisinin (E_g) sırasıyla yaklaşık 3,2, 3,0 ve 3,2 eV olduğunu göstermiştir (Chen vd. 2024). Katalizör aktivitesi yüzey alanı, kristalinite, yüzeyindeki hidroksil grup yoğunluğu, parçacık boyutu gibi birçok faktöre bağlı olmakla birlikte, TiO₂'in anataz fazı genel olarak en yüksek aktivite gösteren fazdır (Fujishima vd. 2000).



Şekil 2.1 (a) Anataz, (b) brukit, (c) rutil ve (d) TiO₂'in üç kristal fazının bant yapısı diyagramının kristal yapı diyagramı (Chen vd. 2024).

TiO₂ nanoparçacıkların yanı sıra, yüksek etkin yüzey alanlı ve düzenli yapılarından dolayı TiO₂ nanotüpler son yıllarda çok yönlü araştırmaların yapıldığı malzemeler arasındadır (Mor vd. 2006). Nanotüp yapılı TiO₂ hazırlanmasında en çok anodik yükseltgenme yöntemi kullanılmaktadır (Paulose vd. 2006, Palmas vd. 2012). Bu yöntemle elde edilen nanotüp yapılı TiO₂ fotoanotlar kararlı olup, aşınmaya uğramadan defalarca kullanılabilir. Bir yüzeyi flor katkılı kalay oksit gibi iletken malzemeler ile kaplı camlara tutturulan katalizörler, cam yüzeyine zayıf bir şekilde tutunduklarından FEK işlem sırasında katalizör çözeltiye dökülebilir ve düzenli yapılar olmadığından, etkin yüzey alanları da düşüktür.

TiO₂, anodik yükseltgenme yoluyla düzenli silindirik şeklindeki yapılarla (nanotüp yapılı TiO₂) sentezlendiğinde performansı ve dayanıklılığı daha da artırılabilir. Nanotüpler, açık kanallı yapılara ve geniş yüzey alanlarına sahiptir ve bu da hedef maddelerin kolay kütle transferine olanak sağlar. Ayrıca, organik yapıştırıcılar ve bağlayıcılar kullanılmadan titanyum metal plakalar veya levhalar üzerinde doğrudan uygulamaları, katalizörün uzun süreli kullanımına, kolay geri kazanılmasına ve yeniden kullanılmasına olanak sağlar. Bu avantajlara rağmen, geniş yüzeylerde oluşturulabilme zorluğu gibi nanotüplerin uygulanabilirliği sınırlıdır (Jo vd. 2023).

Nanotüp yapılı TiO₂'ler fotoelektrokatalitik olarak karbon dioksitin indirgenmesi, sudan hidrojen üretimi ve atık sularda veya havadaki zararlı bileşiklerin bozundurulması gibi birçok uygulamada üstün özellikler gösterir (Mor vd. 2006, Roy vd. 2011). Ancak fotoelektrokatalitik organik sentez çalışmaları oldukça sınırlı olmakla birlikte, son birkaç yılda bu konulara olan ilgiye artış vardır (Yurdakal vd. 2020, Gu vd. 2021). Fotoelektrokatalitik olarak benzil alkoller, 5-metil-2-furaldehit, 3-piridinmetanol, gliserol, metanol, n-bütanol, sikloheksan gibi organik bileşikler ticari öneme sahip moleküllere yükseltgenmiş, bu konu üzerine olan çalışmaların çoğunluğu prestijli dergilerde yayınlanmıştır (Bai vd. 2016, Liu vd. 2019, Yurdakal vd. 2020, Gu vd. 2021). Bu çalışmalarda su yerine daha çok asetonitril gibi çevre dostu olmayan çözücüler kullanılmıştır. Çünkü suda daha fazla hidroksil radikalleri olduğu için yükseltgenme seçiciliği daha düşüktür. Örnek olarak ilk FEK sentez çalışmasını Palombari vd. (2002) asetonitril çözücüsünde 4-metoksibenzil alkolden p-anisaldehit sentezleyerek gerçekleştirmiştir. Sentezde kullanılan fotoanotlar, termal ve anodik

yükseltgenmeyle farklı sıcaklıklarda hazırlanan anataz ve rutil fazdaki TiO_2 kaplı Ti levhalardır. Çalışma sonucunda %100 seçicilik ile p-anisaldehit sentezlenmiştir. Aynı FEK sentez tepkimesi su çözücüsünde de gerçekleştirilmiştir. Ancak suda gerçekleştirilen tepkimede bulunan akım yoğunluğu asetonitrile göre yaklaşık 4'te birine (%92'den %23'e), p-anisaldehit verimi ise 3'te birine (%27'den %10'a) düşmüştür.

Bir fotokatalizörün aktivitesi, yüzey ve elektronik karakteristikler arasındaki etkileşim tarafından belirlendiğinden, yüzey morfolojisinin FEK performansları üzerinde büyük bir etkisi vardır. TiO_2 nanotüplerin boyut ve çaplarının yanı sıra duvar kalınlıkları, kristaliniteleri ve fotokatalizörlerin taşıyıcı yoğunluğu da performanslarında kritik bir rol oynamaktadır (Mor vd. 2006, Çetinkaya vd. 2022). Bu özellikler, bazı sentez parametreleri kontrol edilerek ve üretimlerindeki işlemler değiştirilerek ayarlanabilir. Özellikle, Ti yüzeyindeki nanotüp yapılı TiO_2 elektrotlarının taşıyıcı yoğunluğu, yakma işleminde oksijen boşluklarını etkileyen oksijen içeriği kontrol edilerek optimize edilebilir (Davashioğlu vd. 2021).

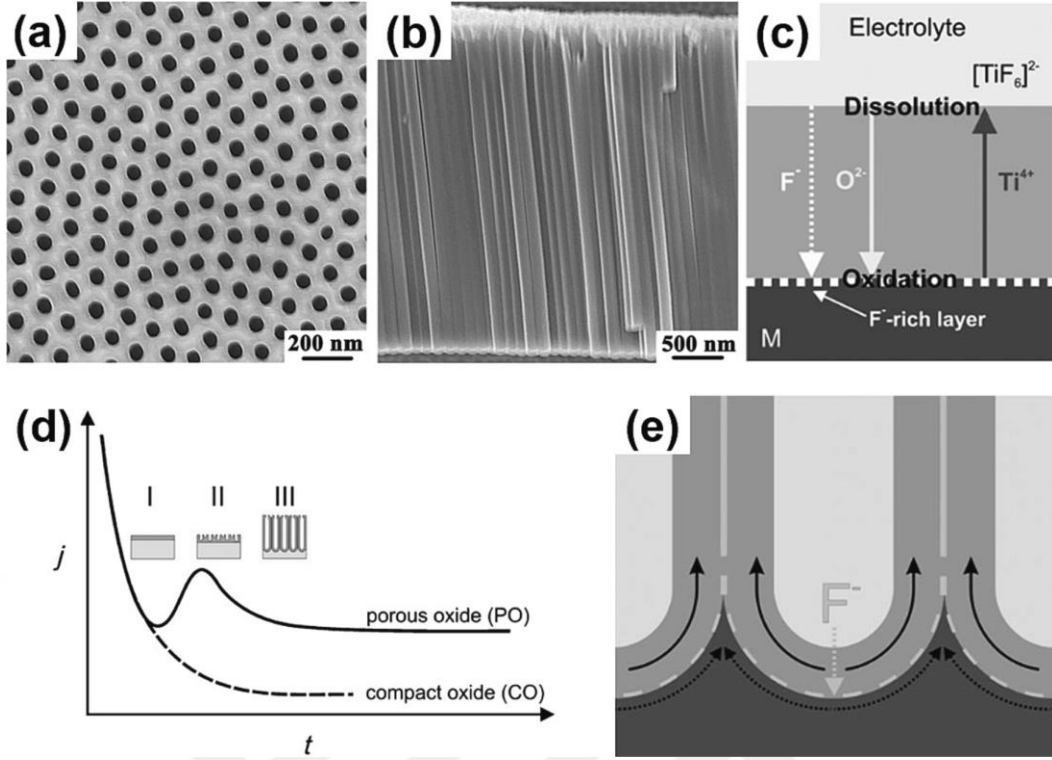
Elektrolit içeriği ve deneysel parametreler (yani üretim sırasında uygulanan gerilim ve zamanı ile üretim sıcaklığı) titanyum dioksit nanotüp dizilerinin kalitesini etkiler (Yurdakal vd. 2020, Çetinkaya vd. 2022). Bu işlem sırasında amorfça zengin TiO_2 'ler oluşur ve uygulanan ısı muamele sıcaklığı, TiO_2 'in kristalinitesi, kristal fazı ve yüzey hidroksil grup yoğunluğunu etkilediğinden oldukça büyük önem taşır. Bir Ti levhanın $\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$ elektrolit ortamında oda sıcaklığında anodik yükseltgenmesiyle birkaç yüz nanometre uzunluğunda TiO_2 nanotüpler hazırlanabilir. Ancak, $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaF}$ veya $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{F}$ nötr elektrolit ortamında çok daha uzun ancak düzensiz TiO_2 nanotüpler (birkaç mikrometre) hazırlanabilir. Buna karşılık, çok uzun ve pürüzsüz TiO_2 nanotüpleri (mikrometrelerce), florür içeren organik elektrolitlerde (yani dimetilsülfoksit veya etilen glikol) hazırlanabilir (Yurdakal vd. 2020).

TiO_2 'in bant aralığı geniş ($\sim 3,0$ - $3,2$ eV) olduğundan UV ışığı altında aktivite gösterirken görünür bölge ışığında etkisizdir (Yoo vd. 2018). Bunun yanında, etkinliğini olumsuz etkileyen TiO_2 hızlı e^-/h^+ tekrar birleşme hızına ve düşük elektrik iletkenliğine ($\sim 1 \times 10^{-12}$ - $\sim 1 \times 10^{-7}$ S cm^{-1}) sahiptir (Prabhu vd. 2018). Güneş ışığının,

enerji değeri olarak, yaklaşık %3-5'i UV ışığı iken yaklaşık %45'i görünür bölgededir (Parrino vd. 2019). Güneş ışığının görünür bölge kısmından da yararlanmak oldukça önem arz etmektedir. Bu yüzden TiO_2 , uygun elementlerle metal/ametal doplama, metal katkılama, metal oksitlerle kompozit yapma gibi birçok yöntem ile görünür bölge ışığında da etkin hale getirilebilir (Augugliaro vd. 2010).

2.3 Anodik Yükseltgenme Yöntemiyle Nanotüp Yapılı TiO_2 'lerin Üretimi

TiO_2 nanotüpleri sentezlemek için sol-jel, hidro/solvotermal ve atomik katman biriktirme yöntemleri gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerde tüpler çoğunlukla sulu bir çözelti içinde dağılmış tek tüpler şeklinde veya gevşektir, bu da genellikle tüp uzunluklarının geniş bir dağılımına ve nanotüplerin rastgele yönelmelerine neden olur. Buna karşılık, anodik yükseltgenme yöntemi, tüp uzunluğu kontrolü sağlanabilen bir alt tabaka üzerinde dikey olarak düzenli sıralanmış nanotüpler oluşmasını sağlar (Şekil 2.2 (a) ve 2.2 (b)).



Şekil 2.2 (a) TiO₂ nanotüplerin yatay ve (b) kesit görüntüleri, (c) F⁻ içeren bir elektrolitte nanotüp yapısının elektrokimyasal oluşumu sırasında hareketli iyonların taşınmasını gösteren şematik görüntü, (d) uygulanan bir gerilim altında anodizasyon sırasındaki tipik akım-zaman (j-t) özellikleri ve (e) akış mekanizması yoluyla tüp duvarının büyümesini gösteren diyagram (Jo vd. 2023).

TiO₂ nanotüplerin doğrudan metalik Ti levha üzerinde üretilmesi onların mekanik direncini ve kimyasal dayanıklılığını artırır. Bu nedenle anodik yükseltgenme, TiO₂ nanotüplerin üretiminde en yaygın kullanılan yöntemdir. Kendi kendine organize olan TiO₂ nanotüpler, florür iyonları içeren bir organik elektrolit içinde yüksek anodik gerilim uygulanarak Ti metalinin elektrokimyasal yükseltgenmesiyle bir Ti levha üzerinde oluşturulabilir. Bir Ti metal levha üzerinde TiO₂ nanotüp oluşturma prosedürü aşağıdaki gibidir (Şekil 2.2 (c)'de belirtilmiştir):

- 1) Yeterli gerilim uygulanarak bir anodik yükseltgenme reaksiyonu ($\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}^{n+} + n\text{e}^-$) başlatılır,
- 2) Ti^{n+} iyonları elektrolit içinde çözünür ve F⁻ ile reaksiyona girerek suda çözünür TiF_6^{2-} kompleksleri oluşturur,
- 3) Çözünmüş Ti^{n+} iyonlarının O^{2-} (elektrolitteki H₂O'dan sağlanır) ile reaksiyonuyla kompakt bir TiO₂ tabakası oluşturulur,

4) Nanotüp morfolojisini oluşturmak için Ti^{n+} çözünmesi ve oksit oluşumu arasında rekabet meydana gelir (Jo vd. 2023).

Bu işlem, $[F^-]$ orta düzeylerde olduğunda gerçekleşir. Düşük F^- derişiminde (kütlece $\% \leq 0,05$), TiF_6^{2-} kompleksinin çözünmesi meydana gelmez ve bunun sonucunda kompakt bir oksit tabakası oluşur. Yüksek F^- derişimlerinde, tüm Ti^{n+} iyonları bol miktardaki F^- ile reaksiyona girerek TiF_6^{2-} kompleksini oluşturduğundan oksit tabakası oluşmaz. Uygun F^- derişimi varlığında nanotüpler düzgün bir şekilde oluştuğunda bir I-t eğrisi elde edilir (Şekil 2.2 (d)). Eğride aşağıdaki üç aşama gözlenmiştir: 1) akım azalması, 2) akım artışı ve 3) akımda yeniden azalma. İlk aşamada 1) akım, F^- iyonlarının olmadığı duruma benzer şekilde, kompakt bir oksit tabakası oluştuğunda azalır. İkinci aşamada 2) akım reaktif alanla birlikte artmış ve kompakt oksit yüzeyinde çok sayıda düzensiz nanogözenek oluşturulmuştur. Son aşamada 3) düzenli nanotüpler oluşukça akım tekrar azalmıştır (Jo vd. 2023).

2.4 Nanotüp Yapılı TiO_2 'lere WO_3 Biriktirilmesi

Geçiş metal oksitler, bol miktarları ve benzersiz redoks özellikleri nedeniyle geniş bir uygulama yelpazesi sunar (Davashloğlu vd. 2021). Geçiş metali oksitleri arasında tungsten trioksit (WO_3), iyi elektron taşıma özelliği ve asidik ortamda kimyasal kararlılık dahil olmak üzere birçok avantaja sahiptir. Ayrıca, WO_3 dar bant enerji aralığı sayesinde ($\sim 2,6$ eV) sadece UV ışığında fotokatalitik aktivite gösteren TiO_2 ve ZnO gibi yaygın metal oksitlerden farklı olarak görünür bölge ışığında da aktive gösterir (Özdokur vd. 2019, Davashloğlu vd. 2021). WO_3 'in değerlik bant değeri, sudaki organik bileşiklerin bozunması veya seçici organik yükseltgenme tepkimeleri için yeterli bir potansiyele sahiptir: normal hidrojen elektrota karşı yaklaşık 2,6 V'tur (Park vd. 2006, Zeng vd. 2017). TiO_2 nanotüplerin WO_3 ile modifikasyonu ile güneş ışığı altında etkin sonuçlar elde edilebilir.

TiO_2 'den 15 kat daha fazla asitliğe ve iyi termal kararlılığa sahip olan WO_3 , TiO_2 ile eşleşmeye de uygundur (Kwon vd. 2000, Zhao ve Miyauchi 2008). WO_3 'in TiO_2 'den daha düşük iletkenlik bandı (CB, conduction band) konumu, TiO_2 'den WO_3 'e elektron transferini ve boşlukların zıt yönde transferini kolaylaştırır. Böylece daha iyi yük

ayrımı elde edilebilir. Literatürdeki çalışmalar, TiO_2/WO_3 'ün artan fotokatalitik aktivitesinin, bunların yüksek yüzey asitliğinden, yüksek yüzey alanından ve arayüzde e^-/h^+ çiftlerinin rekombinasyon oranındaki azalmadan kaynaklandığını göstermektedir (Prabhu vd. 2014). Böyle bir bileşimi elde etmek için basit bir yaklaşım, WO_3 biriktirilmiş TiO_2 nanotüplerin hazırlanmasına izin veren Ti-W alaşımlarının anodizasyonudur. Bununla birlikte bu yaklaşım karmaşık bir alaşımlama tekniği gerektirir ve katkı maddesi derişimini ayarlamak zordur (Yoo vd. 2018). Bir başka deyişle, istenen oranda W/Ti için özel bir alaşım hazırlanması ve ardından bunun anodik yükseltgenme ile TiO_2/WO_3 nanotüp yapısının oluşması sağlanmalıdır. Ancak bu durum çok zahmetli ve pahalı bir yöntemdir. Bu yüzden tez çalışmamızda TiO_2 nanotüpler hazırlandıktan sonra, yüzeyi elektrokimyasal yöntemle (dönüşümlü voltametri) değişik miktarlarda WO_3 biriktirilmiştir.

2.5 3-Metilpiridin Ana Yükseltgenme Ürünlerinden Biri Olan B₃ Vitamininin Önemi ve Endüstride Kullanımı

Nikotinik asit, tıp ve farmasötik alanlarda daha çok B₃ vitamini (niasin) olarak bilinir. Nikotinamid-adenin dinükleotid ve nikotinamid-adenin dinükleotid fosfat ko-enzimleri için yapı taşları olarak görev yapar ve nikotinamidin sentezini sağlar. Her ikisi de proteinlerin ve yağların metabolizmasını sağlar ve karbonhidratların enerjiye dönüşmesini sağladıkları için tüm canlı hücreler için gereklidir (Gomes vd. 2023). B₃ vitamini, metabolizmayı ve zihinsel sağlığı koruyan, insanlar ve hayvanlar için yorgunluğu azaltan temel bir bileşiktir. Dünya nüfusunun artmasıyla birlikte gıda talebi artmıştır. Bununla birlikte çiftlik hayvanlarının yaşam koşulları daha stresli hale gelmiş ve B₃ vitamininin hayvan yemlerinde katkı maddesi olarak kullanılması önem kazanmıştır. Bu nedenle üretilen B₃ vitaminin %60'ından fazlası yem katkı maddesi olarak, %20'sinden fazlası ise insanların kullanımına (gıda ve ilaç) yöneliktir (Lisicki vd. 2022, Gomes vd. 2023).

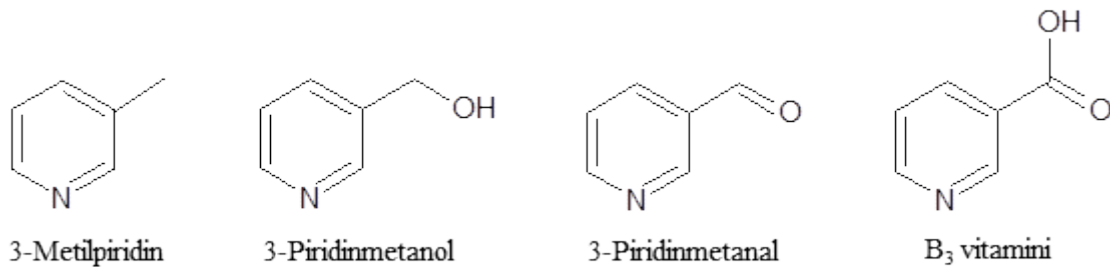
B₃ vitamini yaygın olarak alkolizm ve pellegra hastalığının önlenmesi için kullanılır. Ayrıca B₃ vitamini, plazmadaki kolesterol seviyesini düşürür ve koroner kalp hastalığının tedavisinde kullanılmaktadır. B₃ vitamini eksikliğinde dermatit, ishal ve demans gibi hastalıklar ortaya çıkmaktadır. B₃ vitamini potansiyel bir antiinflamatuvar ve

analjezik etkiye sahiptir, dermatolojide akne vulgaris ve rosacea tedavisinde kullanılır, cilt ve saç bakımı için kozmetikte popüler bir içeriktir (Lisicki vd. 2022).

Endüstride B₃ vitamini, sülfat banyosunda kalay kaplamanın yanı sıra gümüşleme ve diğer elektrokaplama uygulamaları için elektrokaplama tesislerinde, cüruf eritildikten sonra gümüşün geri kazanılması için organik gümüş tuzlarına dayalı kimyasal görüntüleme toneri olarak, yumuşak çelik için korozyon önleyici madde olarak çeliğin yüksek sıcaklıkta kimyasal olarak parlatılmasında ve mantar ilacı olarak kullanılır (Lisicki vd. 2022).

Endüstride B₃ vitamininin %90'ı sentetik olarak 3-metilpiridin veya 5-etil-2-metilpiridinden üretilir. B₃ vitamininin küresel pazar büyüklüğü 2019'da 614 milyon ABD doları değerinde ve en büyük B₃ vitamini üreticileri Lonza (18 000 ton/yıl) ve Vanetta'dır (6 000 ton/yıl) (Lisicki vd. 2022). B₃ vitamini endüstriyel olarak 3-metilpiridinin, 3-siyanopiridine dönüştürülmesi ve ardından yüksek sıcaklıkta (yaklaşık 300 °C) vanadyum oksit katalizörü, oksijen ve amonyak varlığında bir hidroliz basamağıyla üretilir. Başka bir deyişle, reaksiyon koşulları çevre dostu değildir (Martin vd. 2010, Spasiano vd. 2016). Son zamanlarda, vanadya-titanya katalizörleri tarafından 3-metilpiridin yükseltgenmesinden hava ile birlikte daha düşük sıcaklıkta (yaklaşık 250 °C) Cr_(1-x)Al_xVO₄ ve CrV_(1-x)P_xO₄ karıştırılmış katalizörler ile B₃ vitamini üretmek için farklı işlemler önerilmiştir (Song vd. 2003, Ovchinnikova vd. 2009).

Bu tez çalışması kapsamında 3-metilpiridinin FK ve FEK yükseltgenmesinden elde edilen ürünler Şekil 2.3'de verilmiştir.



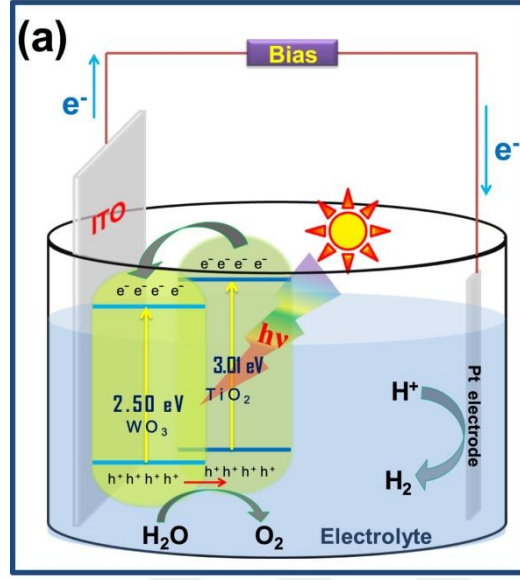
Şekil 2.3 3-Metilpiridin ve yükseltgenme ürünlerinin kimyasal yapısı.

2.6 Literatürdeki Bazı Fotoelektrokatalitik Çalışmalar

Aşağıda TiO_2/WO_3 katalizörleri ile FEK olarak gerçekleştirilen zararlı bileşik bertarafı (Wang vd. 2020) ve su ayrıştırma (Prabhu vd. 2018) için geliştirilen iki çalışma özetlenmiş, ardından çeşitli katalizörlerle FEK olarak ticari öneme sahip bileşiklerin sentezleri çalışmaları derlenmiştir.

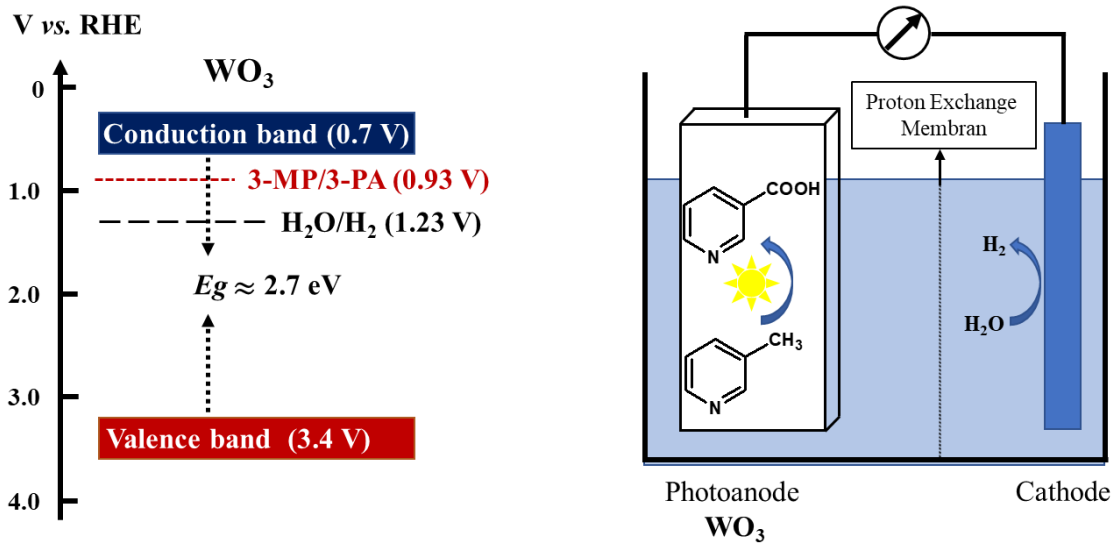
Wang vd. (2020) nin bir çalışmasında, WO_3 'in fotokatalitik bozunma reaksiyonlarındaki etkinliği, sol-jel yöntemiyle sentezlenen W/Ti oksitleri ile karşılaştırılmış ve W/Ti oksitleri, WO_3 'inkinden daha yüksek fotoaktivite göstermiştir. Bu durum reaktantların W/Ti oksitleri yüzeyine daha iyi adsorpsiyonu ve W/Ti oksit yüzeyinin daha yüksek hidrofilik özelliği sebebiyledir. $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ 'in Lewis yüzey asitliği, kolayca elektron alıcı olarak hareket edebilen tungsten trioksit oranı ile artar ve sonuç olarak elektron-boşluk oluşturma verimliliği artar. Sol-jel sentezlerde WO_3 türleri, genellikle TiO_2 nanotüplerin yapısını bozabilecek yüksek sıcaklıktaki ısıtma işlemi sırasında oluşur (Sun vd. 2015). Bu nedenle alternatif fabrikasyon yöntemleri araştırılmaktadır. Elektrokimyasal sentez yöntemi, ayarlanabilir kalınlıklarda film elde etmek için çok yönlü ve ucuz bir yöntemdir. Bununla birlikte, literatürde nanotüp yapıları $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ dizilerinin elektrokimyasal olarak biriktirilmesi ile ilgili sınırlı sayıda çalışma mevcuttur (Wang vd. 2020, Davaslıoğlu vd. 2021).

İndiyum kalay oksit (ITO) üzerinde yer alan bir TiO_2/WO_3 yüzeyindeki FEK su ayrışma (water splitting) tepkimesi için önerilen bir mekanizma Şekil 2.4'de gösterilmektedir (Prabhu vd. 2018). Güneş ışınları altında, elektronlar TiO_2 ve WO_3 'in değerlik bantlarından iletkenlik bantlarına hareket eder. TiO_2 'in iletkenlik bandındaki foto-uyarılmış elektronlar, WO_3 'in iletkenlik bandına transfer olacak ve WO_3 'in değerlik bandındaki boşlukların (h^+) TiO_2 'in değerlik bandına transferi gerçekleşerek, böylece e^-/h^+ çifti rekombinasyonunun verimli bir şekilde ayrılması ve tekrar birleşme hızının düşmesi sağlanır. Uyarılmış elektronlar dış devre sayesinde Pt elektroda giderek H^+ 'nın indirgenerek H_2 'ye dönüşümü gerçekleşir. Öte yandan, değerlik bandındaki h^+ , çalışma elektrodu yüzeyindeki elektrolit çözeltisi ile reaksiyona girer; sudan oksijen gazı üretir. Böylece hem FEK yoluyla hem de TiO_2/WO_3 bantları arasındaki e^-/h^+ aktarımları sayesinde tekrar birleşme hızı düşerek aktivite artar.



Şekil 2.4 ITO yüzeyindeki TiO_2/WO_3 yüzeyindeki FEK su ayrışma tepkimesi için mekanizması (Prabhu vd. 2018).

FEK olarak seçici 3-metilpiridin yükseltgenmesi üzerine literatürde sadece bir çalışma yayınlanmıştır (Tang vd. 2019). Bu çalışmada fotoanot olarak WO_3 kullanılarak yüksek seçicilikte B_3 vitamini elde edilmiştir. Ancak dönüşüm değeri düşük olup, 3 saatlik FEK tepkimesi sonunda sadece yaklaşık %8'dir. Ayrıca tepkime 1,5 M H_2SO_4 içinde yürütüldüğü için çevre dostu değildir ve bu aşırı asidik ortamdaki tepkimenin sonucunda bir miktar da W korozyonu gözlenmiştir: 8 saat tepkime sonunda çözeltideki W derişimi 6,33 μM olmuştur. Bu ekstrem asidik ortam bu elektrodun tekrar tekrar kullanımını engellemektedir. Şekil 2.5'de WO_3 'ün değerlik ve iletkenlik bandı ile 3-metilpiridin ve suyun yükseltgenme gerilimi değerlerini gösteren diyagram ile FEK tepkimesinde gerçekleşen tepkimelere ait şema gösterilmiştir.



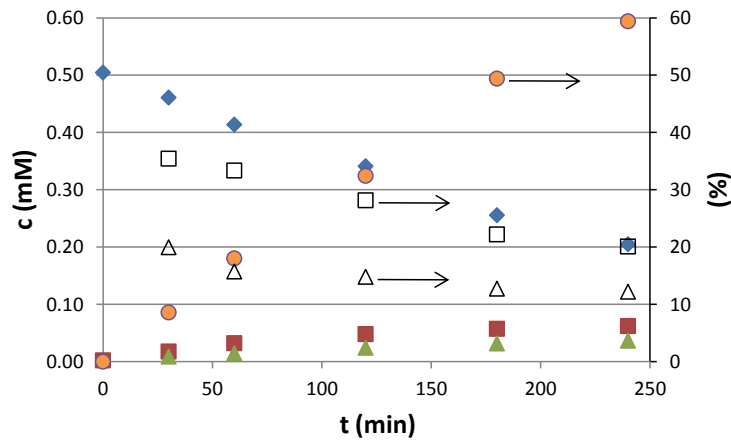
Şekil 2.5 (a) WO_3 'in değerlik ve iletkenlik bant diyagramı ile su ve 3-metilpiridin (3-MP)'in 3-piridinkarboksilik aside (B_3 vitamini, 3-PA) yükseltgenme gerilimi diyagramı. (b) Bir WO_3 fotoanot bazlı FEK hücresinde B_3 vitamini ve hidrojen sentezinin şematik diyagramı (Tang vd. 2019).

Yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak yakıt üretimi, fosil yakıtlara olan bağımlılığın azaltılması açısından oldukça önemlidir (Yurdakal vd. 2023). FEK anot reaksiyonların biyokütleden türetilen organik moleküllerin üretiminde kullanılması umut vericidir. Selülozik biyokütlenin depolimerizasyonu ile elde edilen 6 karbon atomlu monosakkaritlerden türetilen 5-hidroksimetil-2-furaldehit (HMF), önemli bir biyokütle ve ara madde kaynağıdır ve endüstriyel öneme sahip çeşitli bileşiklerin üretiminde kullanılır (Rosatella vd. 2011, Wang vd. 2014). 2,5-Furandikarboksilik asit (FDCA), HMF'nin yükseltgenme ürünlerinden biridir ve polimerik malzemelerin üretiminde monomer olarak kullanılabilir (Gandini vd. 2009, Bozell ve Petersen 2010, Tong vd. 2010).

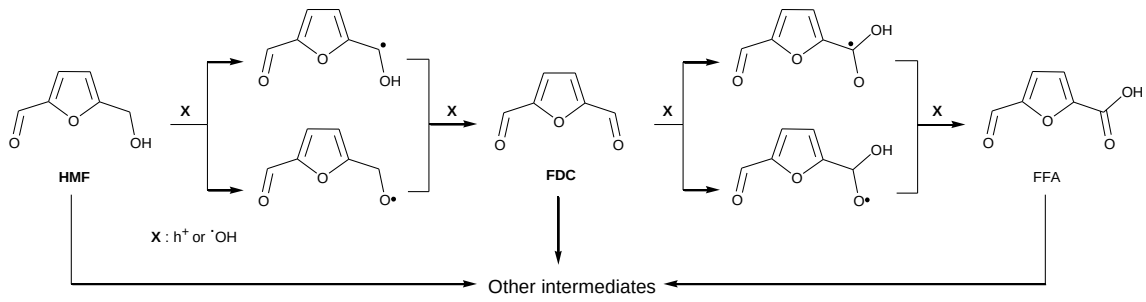
Literatürde anodik yükseltgenme yöntemi kullanılarak Ti levha üzerinde yüksek yüzey alanına sahip nanotüp yapısında TiO_2 anotlar elde edilmiştir (Özcan vd. 2017). Bu nanotüp yapıları anotlar, UVA ışığı altında suda HMF'nin FDC'ye yükseltgenmesi için kullanılmış ve termal yükseltgenmeyle hazırlanan anotlardan (nanotüp yapıları olmayan, Ti/TiO_2 -TO-500) çok daha iyi FEK aktivitesi göstermiştir. Ayrıca anotlara fotoindirgenme yöntemiyle de platin katkıları yapılmıştır. Başka bir ara ürün olan 5-formil-2-furoik asit (FFA), yalnızca platin katkıları Ti/TiO_2 numunesi ile fotoelektrokatalitik olarak üretilmiştir. TiO_2 kalsinasyon sıcaklığının, uygulanan gerilimin ve çözelti pH'ının FEK

yükseltgenme üzerindeki etkisi incelenmiştir. Optimum kalsinasyon sıcaklığı 500 °C, uygulanan gerilim 0,5 V ve en uygun pH 5 olarak bulunmuştur. Pt katkılı anotların katkısız olanlardan çok daha aktif ve seçici olduğu gösterilmiştir. Özellikle %10'luk dönüşümden sonra FDC'ye karşı %40'a, FFA'ya karşı ise %18'e varan seçiciliklere ulaşılmıştır (Özcan vd. 2017). TiO₂ yüzeyindeki Pt nanoparçacıkları FEK aktiviteyi artırmıştır. Bu durum platinin elektron tuzağı rollerinden dolayı ışınla oluşturulmuş elektron ve boşluk çiftlerinin rekombinasyonunun düşürülmesiyle açıklanabilir (Sarına vd. 2013, Özcan vd. 2017).

Özcan vd. (2017) nin çalışmasında kullanılan Pt katkılı nanotüp yapıli fotoanot (Ti/TiO₂NT-1sa-500-Pt-4) için elde edilen veriler Şekil 2.6'da görölmektedir. Aşırı yükseltgenme nedeniyle reaksiyon ilerledikçe ürün (FDC ve FFA) seçicilikleri düşmektedir. Nitekim FDC için seçicilik değeri %10 dönüşüm için %34 iken, %60 dönüşüm için %19 bulunmuştur. HMF'nin FEK yükseltgenmesi için önerilen mekanizma Şema 2.1'de verilmiştir. Pozitif boşluklar (h⁺) veya hidroksil radikalleri (*OH), HMF ile etkileşime girerek FDC oluşturur ve bu da FFA'ya daha da oksitlenir. Substratın ve ana ara maddelerin aşırı yükseltgenmesi ile halka kırılması sonucu oluşan alifatik ürünlerin de elde edilebileceği dikkate alınmalıdır (Yurdakal vd. 2023).

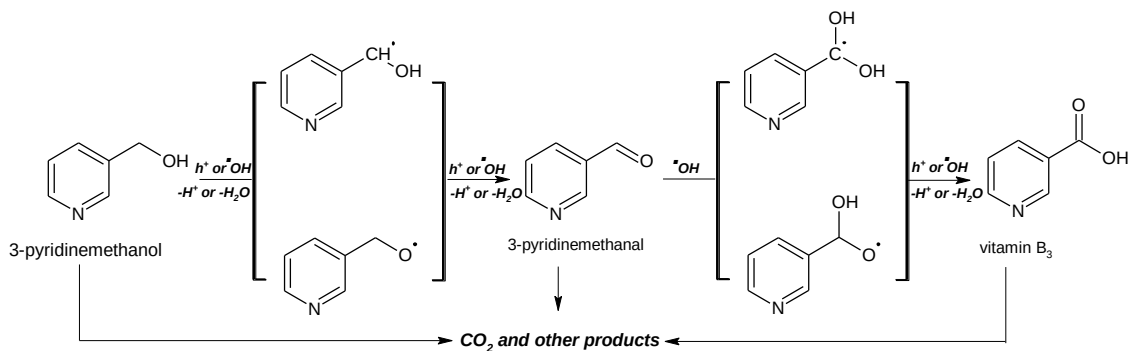


Şekil 2.6 pH 5'te 0,50 V'da Ti/TiO₂NT-1sa-500-Pt-4 anodu kullanılarak zamana karşı HMF'nin FEK yükseltgenmesinin temsili çalışması. HMF (♦), FDC (■) ve FFA (▲) derişimleri sol eksendedir; FDC (□) ve FFA (Δ) yönünde seçicilik ve dönüşüm (●) değeri sağ eksendedir (Özcan vd. 2017).



Şema 2.1 HMF'nin FEK yükseltgenmesinden FDC ve FFA üretimi için önerilen reaksiyon mekanizması (Yurdakal vd. 2023).

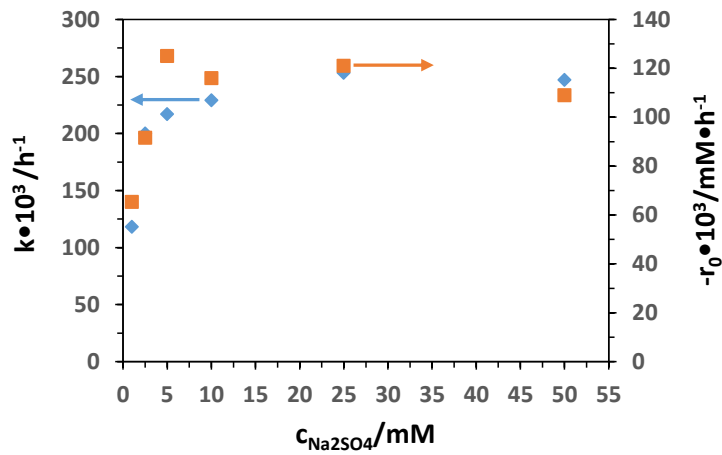
Ayrıca, nanotüp yapıları Ti/TiO_2 anotları, sulu ortamda ve UVA ışığı altında 3-piridinmetanolün 3-piridinmetanal ve B_3 vitaminine FEK olarak seçici yükseltgenmesinde de kullanılmıştır (Yurdakal vd. 2020). Bu çalışmada, nanotüp morfolojisi, uygulanan gerilim, elektrolit (Na_2SO_4) derişimi, çözeltinin karıştırma hızı ve pH gibi birçok faktörün yükseltgenme hızı ve ürün seçiciliği üzerindeki etkisi ayrıntılı bir şekilde çalışılmıştır. 3-Piridinmetanolün FEK olarak 3-piridinmetanal ve B_3 vitaminine yükseltgenme mekanizması önerilmiştir (Şema 2.2). Bu mekanizma için verilen açıklamaya göre, başlangıçta, h^+ veya hidroksil radikalleri 3-piridinmetanole saldırarak 3-piridinmetanal üretebilir ve bu da B_3 vitaminine yükseltgenir. Aşırı yükseltgenme ürünleri çoğunlukla CO_2 ve alifatik türlerdir. Sonuç olarak, reaksiyon süresi ile substratın dönüşümünün artmasıyla ticari önemi olan her iki molekülün (3-piridinmetanal ve B_3 vitamini) seçiciliği azalırken, mineralize CO_2 miktarı artmıştır.



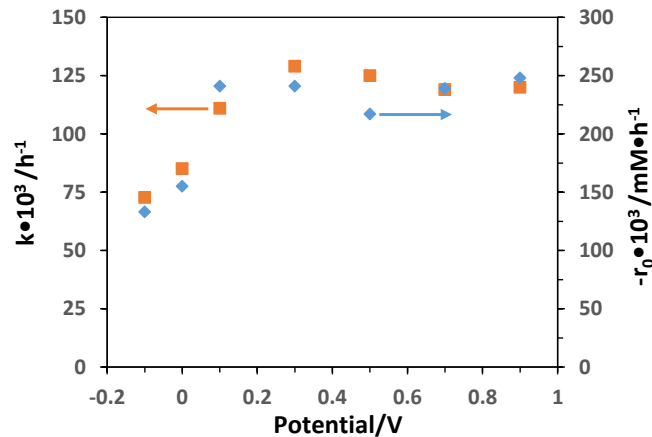
Şema 2.2 3-Piridinmetanolün fotokatalitik (FK) ve FEK yükseltgenmesi için önerilen reaksiyon mekanizması (Yurdakal vd. 2020).

Bu çalışmada, N_2 ve O_2 atmosferinin 3-piridinmetanolün FK ve FEK yükseltgenmesi üzerindeki etkisi de araştırılmıştır ve N_2 varlığındaki FEK reaksiyonlarının O_2

varlığındakilerden daha hızlı olduğu tespit edilmiştir. Reaksiyonun bir ürünü olan 3-piridinmetanalden başlayarak ek deneyler de yapılmıştır. 3-Piridinmetanal FEK reaksiyonunda 3-piridinmetanole katotta hem N_2 hem de O_2 varlığında indirgenebilir, ancak B_3 vitaminine yükseltgenmesi çok daha olasıdır. Bu sonuçlar, anot ve katot kısımlarının ayrı bölmelerde olması durumunda daha yüksek ürün verimi sağlanacağını göstermektedir. Uygulanan gerilim ve düşük Na_2SO_4 derişimi FEK aktiviteyi azaltmış fakat ürün seçiciliğini artırmıştır. Şekil 2.7 ve 2.8, Na_2SO_4 derişimi ve uygulanan gerilime karşı kinetik değerleri göstermektedir (Yurdakal vd. 2020).



Şekil 2.7 Ti/TiO₂NT-30dk-500 elektrodu kullanılarak farklı Na_2SO_4 derişimi için FEK 3-piridinmetanol (0,5 mM) yükseltgenmesinin k (■) ve $-r_0$ (◆) değerlerinin sonuçları. Karıştırma hızı: 200 rpm. pH ~ 7. Uygulanan gerilim: Ag/AgCl (3M KCl)'e karşı 0,5 V (Yurdakal vd. 2020).

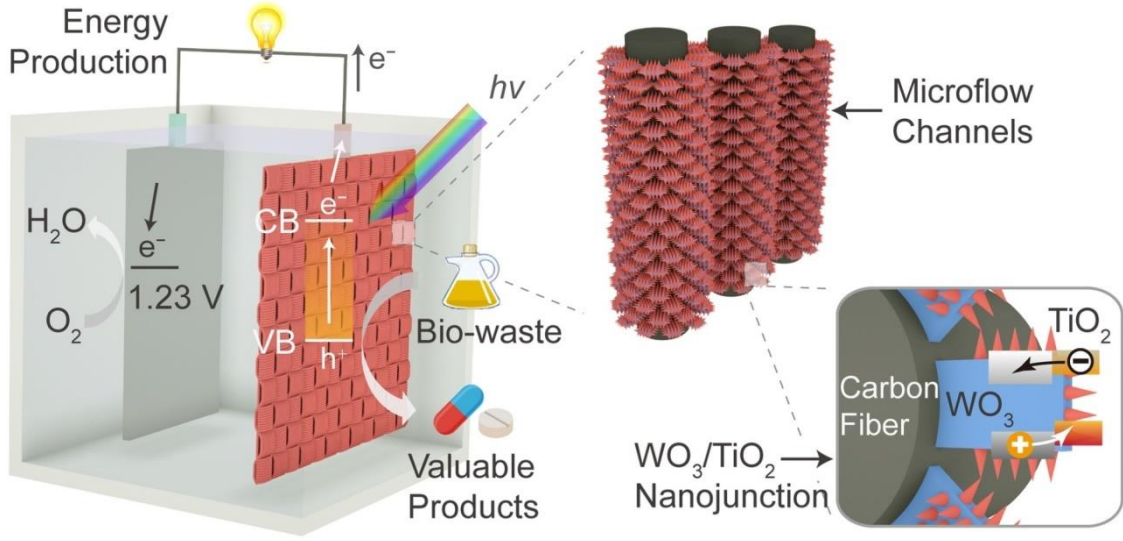


Şekil 2.8 Ti/TiO₂NT-30dk-500 elektrot ile 3-piridinmetanolün (0,50 mM) FEK yükseltgenmesinin k (■) ve $-r_0$ (◆) ile gerilim değerlerine karşı sonuçları. $[Na_2SO_4] = 5$ mM. Karıştırma hızı: 200 rpm. pH=7. Referans elektrot: Ag/AgCl (3M KCl) (Yurdakal vd. 2020).

Gliserol, petrol ve katı yağ endüstrilerinde biyodizel üretiminin bir yan ürünüdür ve 1 ton biyodizelden 100 kg saf gliserol elde edilmektedir. Son yıllarda biyodizel endüstrisinin hızlı gelişimi nedeniyle çok fazla gliserol üretilmektedir. 1,3-dihidroksiaseton (DHA), gliserolün birincil yükseltgenme ürünlerindendir ve ticari önemi olan moleküllerden biridir. Esas olarak kozmetik endüstrisinde bronzlaşma maddesi olarak kullanılmaktadır. D- ve L-serin molekülleri gibi organik kimyadaki birçok bileşiğin sentezi için başlangıç reaktifi olarak ve polimerik biyomateryallerin bir monomeri olarak kullanılan önemli bir bileşiktir (Çetinkaya vd. 2022). DHA üretiminde kullanılan termal veya elektrokimyasal yükseltgenme yöntemleri maliyetlidir çünkü ek yükseltgenlerin ve soy metallerin (Pt, Pd, Ag ve Au) kullanımını gerektirir. FEK yöntemi yukarıda belirtilen soy metal kullanımı gibi zorlukların aşılmasında önemli bir alternatiftir (Yurdakal vd. 2023).

Liu vd. (2019) gliserolün DHA'ya seçici yükseltgenmesini gerçekleştirmek için nano gözenekli BiVO₄ bazlı bir fotoelektrokimyasal sistem geliştirmişlerdir. Ek yükseltgen olmadan asidik bir ortamda (pH=2) AM 1,5 G aydınlatma altında nano gözenekli BiVO₄ fotoanoda 1,2 V gerilim uygulayarak (RHE'ye karşı) gliserolü DHA'ya yükseltmişlerdir.

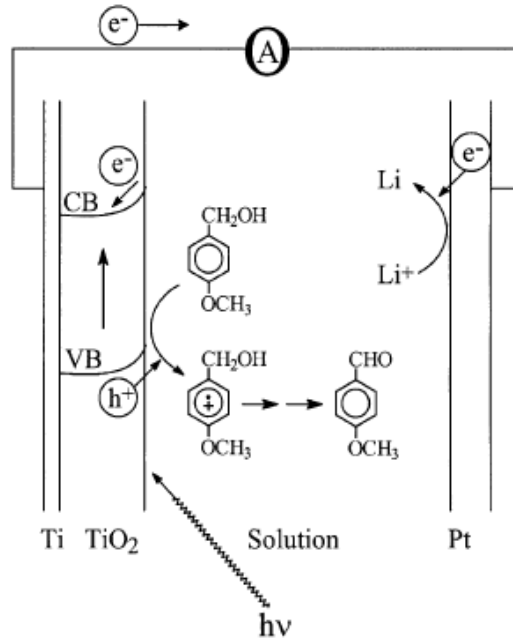
Gliserolün DHA'ya seçici fotoelektrokimyasal yükseltgenmesi için izotop etiketleme deneylerine ve yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamalarına dayanarak olası bir reaksiyon mekanizması önerilmiştir. Gliserol molekülünün mekanizması ve enerji profili Şekil 2.9'da gösterilmektedir. BiVO₄ fotoanodu üzerinde adsorplanan gliserol, ışınlı oluşturulmuş boşluklar tarafından yükseltgenmiş ve elektrolitteki suyla reaksiyona girebilen ve gem-diol ara maddelerine yol açabilen radikal türlere dönüşmüştür. Sonuncusu, karbonil bileşiklerini, yani DHA ve gliseraldehit (GLAD) üreterek dehidrate olmuştur (Liu vd. 2019, Yurdakal vd. 2023).



Şekil 2.10 3 boyutlu mikro akış kanalları olarak gözenekli karbon fiberler üzerindeki WO_3/TiO_2 heteroyapılarında FEK gliserol yükseltgenmesinin şematik gösterimi (Gu vd. 2021).

4-Metoksibenzil alkolün (4-MBA) p-anisaldehyde (PAA) yükseltgenmesi, asetonitril çözücüsü ve azot atmosferinde, UV-görünür bölge ışığı altında, kalsinasyonun ardından termal veya anodik yükseltgenmeyle hazırlanan Ti/TiO_2 anotları kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Palombari vd. 2002). Bu çalışmanın temel amacı elektrotun fotoakım verimliliğini ölçmektir. Ti üzerinde aynı kalınlıkta TiO_2 'e sahip levhalar, kristalin fazın türünden (anataz veya rutil) bağımsız olarak hemen hemen aynı fotoakım yoğunluğunu göstermiştir. Fotoakım şiddetinin $1\ \mu\text{m}$ kalınlığa kadar arttığı, daha büyük kalınlıklarda ise muhtemelen TiO_2 tabakasındaki elektriksel direncin artmasına bağlı olarak azaldığı tespit edilmiştir.

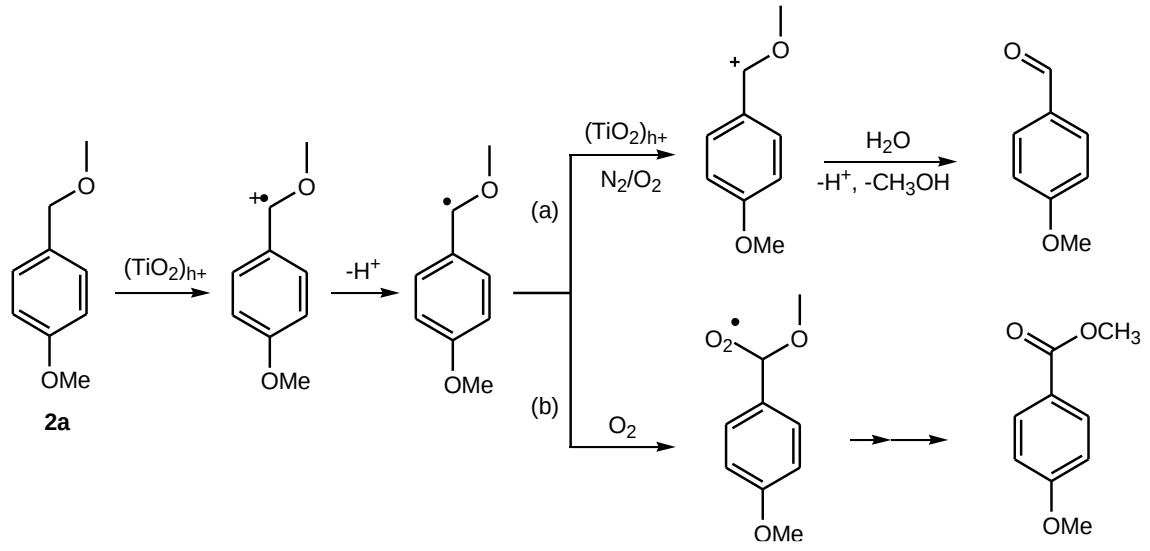
Hücredeki reaksiyon mekanizması Şekil 2.11'de gösterilmektedir (Yurdakal vd. 2023). Mekanizma, TiO_2 yüzeyindeki bir elektronun uygun ışınlamayla değerlik bandından (VB, valence band) iletkenlik bandına yükseltileceğini öngörmektedir. Oluşturulan boşluk, substrattan (4-MBA) bir elektron kapar ve birkaç adımdan sonra PAA'ya dönüşen kation radikalini üretir. Bu arada, yükseltilen elektron dış devreye göç eder ve elektrolit LiClO_4 'tan kaynaklanan Li^{+} 'nu Li 'a indirger (Yurdakal vd. 2023).



Şekil 2.11 N₂ atmosferi ve UV-görünür bölge ışığı altında elektrolit olarak kullanılan LiClO₄ varlığında CH₃CN'de FEK 4-MBA yükseltgenmesinin reaksiyon mekanizması (Yurdakal vd. 2023).

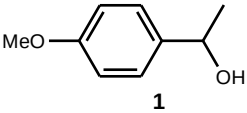
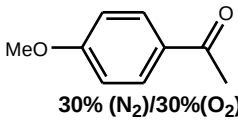
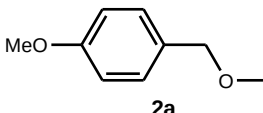
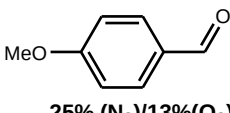
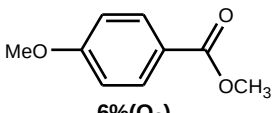
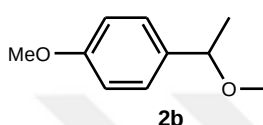
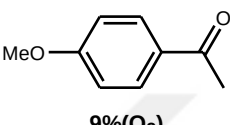
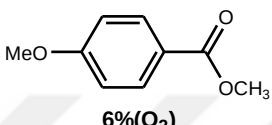
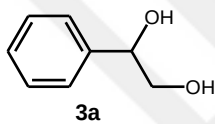
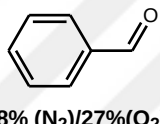
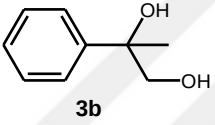
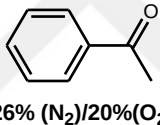
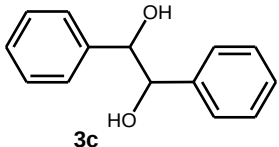
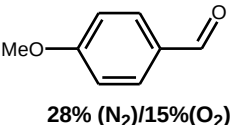
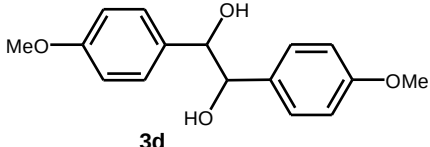
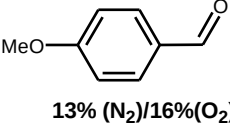
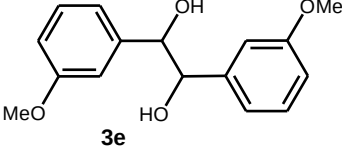
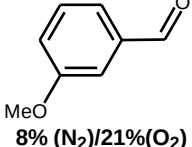
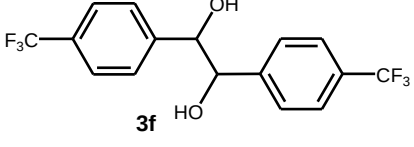
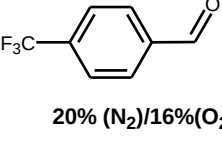
Benzil alkollerin, eterlerin ve 1,2 diollerin seçici FEK yükseltgenmesi, Bettoni vd. (2008) tarafından UV-görünür bölge ışığı altında gerçekleştirilmiştir. TiO₂ destekli Ti levha (Ti/TiO₂) anot olarak kullanılmıştır. Reaksiyonlar çözücü olarak CH₃CN içerisinde gerçekleştirilmiş olup, oksijen ve azot atmosferi varlığında reaksiyon mekanizması incelenmiştir. Gerçekleştirilen sentez reaksiyonlarının substrat dönüşümü, ürün verimi ve akım verimi Çizelge 2.1'de verilmiştir (Yurdakal vd. 2023). Sonuçlar, kullanılan tüm substratlar için hava atmosferi kullanıldığında anot (Ti/TiO₂) tarafından bir veya iki elektronun yakalandığını, N₂ atmosferinde ise iki elektronun yakalandığını göstermiştir (Yurdakal vd. 2023).

Önerilen mekanizma Şema 2.3'de verilmiştir (Yurdakal vd. 2023). İlk elektron, substrat 2a'dan (Çizelge 2.1'de) (TiO₂) h⁺ tarafından, ikincisi ise benzilik radikalden (Şema 2.3'deki yol (a)) yakalanmıştır. Akım verimi ayrıca bir karbonil bileşiğinin molekülü başına iki elektronun ve metil 4-metoksibenzoat oluşumu için bir elektronun gerekli olduğu dikkate alındığında, havalandırılmış bir ortamda neredeyse niceliksel (Çizelge 2.1). Benzilik radikal, serbest radikalin yükseltgenmesi yoluyla (yol (a)) PAA ve 4-metoksibenzoik asit metil esterin O₂ tarafından yakalanmasıyla (Şema 2.3'deki yol (b)) PAA'ya yol açabilir (Yurdakal vd. 2023).

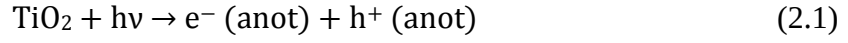


Şema 2.3 Atmosfere (N_2 veya O_2) bağlı olarak 4-metoksibenzil metil eterin karbonil bileşiklerine FEK yükseltgenmesi için önerilen bir reaksiyon mekanizması (Yurdakal vd. 2023).

Çizelge 2.1 N₂ veya O₂ varlığında CH₃CN'de TiO₂(rutil)/Ti kullanılarak FEK yükseltgenmesi için substratların dönüşümü ve akım verimi (Yurdakal vd. 2023).

Substrat	Ürün ve verim, % (N ₂) / % (O ₂)	Akım verimi, %
 1	 30% (N ₂)/30%(O ₂)	110 (N ₂) – 85 (O ₂)
 2a	 25% (N ₂)/13%(O ₂)  6%(O ₂)	110 (N ₂) – 105 (O ₂)
 2b	 9%(O ₂)  6%(O ₂)	110 (O ₂)
 3a	 18% (N ₂)/27%(O ₂)	81 (N ₂) – 80 (O ₂)
 3b	 26% (N ₂)/20%(O ₂)	93 (N ₂) – 95 (O ₂)
 3c	 28% (N ₂)/15%(O ₂)	90 (N ₂) – 83 (O ₂)
 3d	 13% (N ₂)/16%(O ₂)	82 (N ₂) – 91 (O ₂)
 3e	 8% (N ₂)/21%(O ₂)	94 (N ₂) – 85 (O ₂)
 3f	 20% (N ₂)/16%(O ₂)	85 (N ₂) – 70 (O ₂)

FEK reaksiyonu sırasında aerobik durumda (elektron tuzağı olarak O₂) anot ve katotta radikal türlerin ([•]O₂⁻, HO₂[•], [•]OH ve h⁺) oluşma mekanizması denklem (2.1)–(2.6)'da verilmiştir (Yurdakal vd. 2020).



Özcan vd. (2013) nin yürüttüğü bir FEK çalışmasında p-anisaldehitin (PAA) sentezi suda, UV ışığı altında ve üç elektrotlu kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada fotoanot olarak kullanılan Ti levhalar hazırlanırken, TiCl₄ çözeltileri kullanılarak “dip-coating” yöntemi ile ince film halinde TiO₂ kaplanmış, sonrasında bu levhalar farklı sıcaklıklarda (400-700 °C) ısı muameleye tabi tutulmuştur. Bunun yanında bazı fotoanotlar da Ti levhanın termal yükseltgenmesi işlemi ile hazırlanmıştır. En etkin sonuçları 0,75 V gerilim altında ve ortam pH'ında 500 °C'de termal yükseltgenme ile hazırlanmış titanyum levha sergilemiş, başlangıç tepkime hızı 0,1507 mM/sa ve PAA'ya olan seçicilik değeri de %85 (%25 dönüşüm için) olarak belirlenmiştir (Özcan vd. 2013).

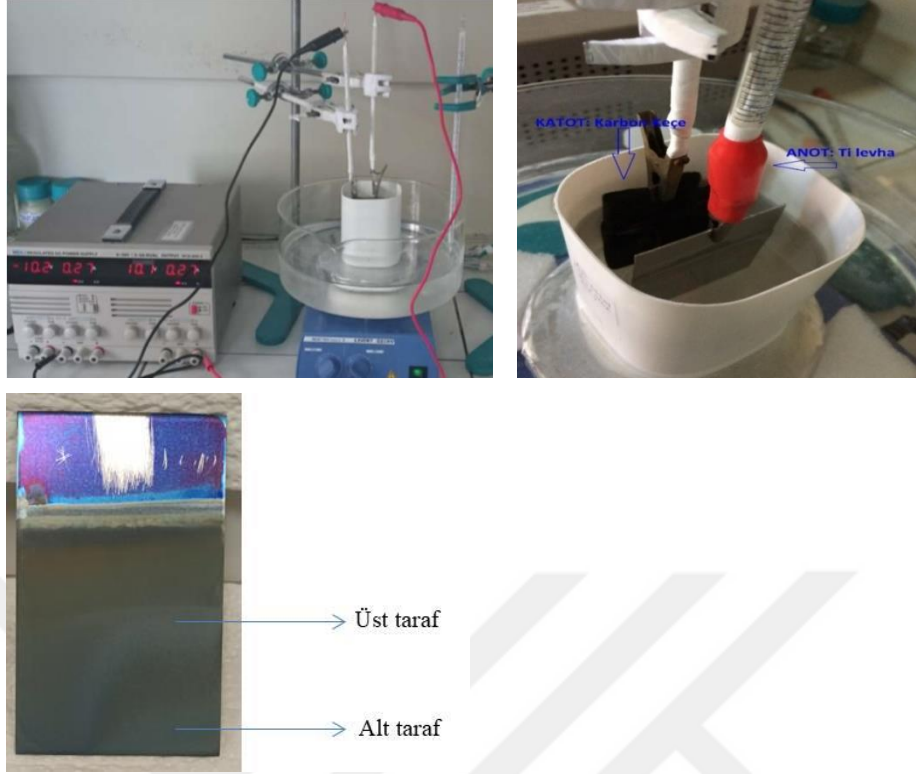
3. GEREÇ ve YÖNTEM

3.1 Ti Levhaların Hazırlanması

5,0 cm x 8,0 cm x 0,10 cm (en x boy x kalınlık) boyutlarındaki Ti levhalar öncelikle farklı derecelerdeki (400, 600, 800, 1000, 1200 ve 1500) zımpara kağıtlarıyla zımparalanmıştır (Yurdakal vd. 2020). Sonra sırasıyla aseton, etanol ve saf su ile ultrasonik banyoda (Bandelin Sonorex) 10 dakika muamele görmüştür. Ti levhalar kütlece %4 HF, %31 HNO₃ ve %65 su içeren bir çözelti ile kimyasal olarak temizlenmiştir. Ardından Ti levhalar tekrar 10 dakika su içinde ultrasonik banyoda temizlenerek oda sıcaklığında kurutulmuştur.

3.2 Ti Levha Yüzeyinde Nanotüp Yapıda TiO₂'lerin Oluşturulması

Anodik yükseltgenme işlemi, doğru akım güç kaynağı (Meili marka, MCH-305D-II model) kullanılarak iki elektrotlu sistem ile gerçekleştirilmiştir (Özcan vd. 2017). Elektrolit çözeltisindeki anot ve katot arasına belirli süreler boyunca sabit bir gerilim uygulanmıştır. İşlem yüksek yoğunluklu polietilen kap içerisinde gerçekleştirilmiştir. İşlem sırasında Ti levhalar 200 rpm karıştırma hızı altında elektrolit çözeltisine daldırılmıştır. Anot malzemesi olarak yükseltgenmenin gerçekleşeceği Ti levha, katot malzemesi olarak ise karbon keçe (5,0 cm x 8,0 cm x 0,5 cm) kullanılmıştır (Resim 3.1). Sistemin sıcaklığı 20 °C (±2)'de sabit tutulmuştur. Bu işlem ile Ti levha yüzeyinde nanotüp şeklinde amorf yapıda TiO₂ oluşturulmuştur (Yurdakal vd. 2020). Oluşan amorf yapının kristalinitesinin artırılması için (sıcaklık artış oranı: 3 °C/dk) bir fırında (Protherm, PLF-110/10 model) 500 °C'de 3 saat süreyle hava atmosferinde yakılmıştır.



Resim 3.1 Anodik yükseltgenme işleminin uygulandığı iki elektrotlu sistem (üstte) ve NT-4sa-1WO₃ elektrodun resmi (altta).

3.2.1 Sulu Çözeltide Ti Levhalar Üzerinde Nanotüp Yapılı TiO₂'lerin Hazırlanması

Aq1 ve Aq2 elektrotları Özcan vd. (2017) nin çalışmasına göre, Aq3 ise küçük değişikliklerle Oh vd. (2008) nin çalışmasına göre hazırlanmıştır. Anodik yükseltgenme işlemi, elektrotlara 0,15 M-0,4 M HF (H₂O/HF (v/w), 100/0,3 ya da 100/0,8) sulu çözeltisinde 20 V sabit gerilimin 2-6 saat süreyle uygulanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Aqx-20V-zsa kısaltmasında, x Ti levha numarasını, z elektrot hazırlanması için gerilimin uygulama süresini ifade eder.

3.2.2 Gliserol Çözeltisinde Ti Levhalar Üzerinde Nanotüp Yapılı TiO₂'lerin Hazırlanması

GLY1 ve GLY2 elektrotları Konatu vd. (2021) nin çalışmasına göre, GLY3 ve GLY4 ise küçük değişikliklerle Oriol vd. (2019) nin çalışmasına göre hazırlanmıştır. Bu elektrotlar farklı gliserol/su/NH₄F oranlarında ve farklı gerilimlerde (20-32 V) farklı sürelerde (1-6 saat) hazırlanmıştır. GLYx-yV-zsa kısaltmasında, x Ti levha numarasını,

y elektrotu hazırlamak için uygulanan sabit gerilimin değeri ve z bu gerilimin uygulanma süresini (sa) ifade eder.

3.2.3 Etilen Glikol Çözeltisinde Ti Levhalar Üzerinde Nanotüp/Nanotel Yapılı TiO₂'lerin Hazırlanması

Tezin ilk kısmında, EG1 elektrodu küçük değişikliklerle Pancielejko vd. (2019) nin çalışmasına göre hazırlanmıştır. Bu elektrotlar etilen glikol (EG) ortamında hazırlanmıştır. Bu amaçla farklı oranlarda EG/H₂O/NH₄F karıştırılarak iki elektrotlu sistemde farklı gerilimlerde (30-40 V) ve sürelerde (1-3 saat) anodik yükseltgenme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elektrotlar EGx-yV-zsa olarak adlandırılmıştır; burada EG, etilen glikölü, x Ti levha numarasını, y elektrot hazırlamak için uygulanan gerilimi ve z bu gerilimin uygulanma süresini (sa) ifade eder.

Farklı koşullarda hazırlanan elektrotlar nanotüp/nanotel yapısında ve çoğunlukla amorf fazdadır (Yurdakal vd. 2020). Levhalar, TiO₂'in kristallenmesi için bir fırında (Protherm, PLF-110/10) 500 °C'de 3 saat boyunca hava atmosferinde (sıcaklık artış hızı: 3 °C/dk) kalsine edilmiştir. Elektrot kodları ve hazırlanma koşulları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Elektrotların hazırlanma koşulları.

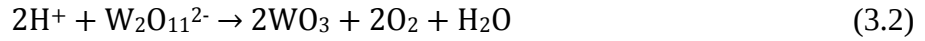
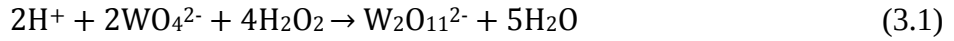
Elektrot	H ₂ O/HF (v/w)	Gerilim (V)	Elektrot hazırlama için kullanılan süre (sa)
Aq1-20V-2sa	100/0,3	20	2
Aq2-20V-6sa	100/0,3	20	6
Aq3-20V-2sa	100/0,8	20	2
GLY/H₂O/NH₄F (v/v/w)			
GLY1-20V-6sa	50/50/0,24	20	6
GLY2-20V-3sa	50/50/0,24	20	3
GLY3-30V-1sa	90/10/0,25	30	1
GLY4-30V-3sa	90/10/0,25	30	3
GLY5-32V-3sa	98/2/0,3	32	3
EG/H₂O/NH₄F (v/v/w)			
EG1-30V-1sa	85/15/0,69	30	1
EG2-32V-3sa	90/10/0,3	32	3
EG3-32V-3sa	96/4/0,3	32	3
EG4-32V-3sa	98/2/0,3	32	3
EG5-36V-3sa	98/2/0,3	36	3
EG6-40V-3sa	98/2/0,3	40	3

Tezin ikinci kısmında ise, anodik yükseltgenmenin gerçekleştirildiği çözelti, hacimce %2 su, %98 etilen glikol içeren çözeltiye kütlece %0,3 NH₄F eklenmesi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan bu elektrolit çözelti içinde elektrotlara 32 V sabit gerilim farklı süreler için (15 dakikadan 5 saate kadar) uygulanarak anodik yükseltgenme işlemi gerçekleştirilmiştir (Resim 3.1). Bu esnada çözelti karıştırma hızı 200 devir/dakikadır. Bu işlem ile Ti levha yüzeyinde nanotüp şeklinde amorf yapıda TiO₂ oluşturulmuştur (Yurdakal vd. 2020). Oluşan amorf yapının kristalinitesinin artırılması için (sıcaklık artış oranı: 3 °C/dk) bir fırında (Protherm, PLF-110/10 model) 500 °C’de 3 saat süreyle hava atmosferinde yakılmıştır. Bu fotoanotlar NT-ysa (veya NT-ydk) şeklinde adlandırılmış, buradaki NT: nanotüpü, y ise nanotüp hazırlamak için gerilimin uygulama zamanını ifade etmektedir.

3.3 WO₃ Biriktirilmiş TiO₂ Nanotüplerin Hazırlanması

Bu çalışmada nanotüp yapıları TiO₂’ler anodik yükseltgenme yöntemiyle oluşturulmuş ve amorf karakterde elde edilen TiO₂’ler ısı muamele ile kristal yapıya dönüştürülmüştür.

Hazırlanan bu elektrotların fotoelektrokatalitik yükseltgenme deneyleri yapılarak en yüksek aktivite veren fotoanot NT-4sa olarak belirlenmiştir. NT-4sa elektrot sırasıyla 0,5, 1, 2 mM H₂SO₄ ve 5, 10, 20 mM H₂O₂ karışımı içinde 0,5, 1 veya 2 mM Na₂WO₄ çözeltisi içeren hücreye daldırılarak elektrot yüzeyine WO₃ biriktirilmiştir. Karşıt elektrot olarak bir Pt levha (2 cm x 2 cm) kullanılmıştır. Daha sonra 50 mV·s⁻¹ tarama hızında -0,75 ile +0,75 V (Ag/AgCl'e karşı) arasında gerilim taraması 10 kez yapılmıştır (Davaslıoğlu vd. 2021). Modifikasyon reaksiyonları eşitlik 3.1 ve 3.2'de verilmiştir (Martins vd. 2017). NT-4sa-"z"WO₃ elektrot kodunda "z", biriktirme için kullanılan Na₂WO₄ çözeltisinin derişimini (mM) gösterir. Başka bir "NT-4sa-1WO₃" elektrodu, hazırlandıktan sonra kalsine edilmiştir (500°C'de 3 saat) ve NT-4sa-1WO₃-500 olarak adlandırılmıştır.



3.4 Karakterizasyon Deneyleri

Üretilen fotoanotların yüzeyindeki TiO₂'lerin kristal fazlarının belirlenmesi için Cu K α ışınlı (1,544 Å) Shimadzu marka (XRD-6000 model) X ışını kırınımı (XRD) difraktometresi kullanılmıştır. Elektrotlar direkt olarak analiz edilmiştir.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri FEI marka NanoSEM 650 model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Elektrotlar altın tabakası ile kaplanmadan doğrudan analiz edilmiştir. SEM görüntüleri Through Lens Dedektörü (TLD) kullanılarak alınmıştır. SEM cihazına bağlı EDX dedektör ile de elektrot yüzeyindeki belirli kesitlerin haritalaması yapılmıştır.

Fotoakım, doğrusal taramalı voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri Resim 3.2'de gösterilen sistemde Ivium marka (CompactStat model) potansiyostat-galvanostat cihazı kullanılarak yapılmıştır. Fotoanotların fotoakım performansları UVA ve görünür bölge ışığı altında doğrusal tarama voltametrisi ile belirlenmiştir. Fotoakım değerlerinin belirlendiği elektrolit ortamı, fotoelektrokatalitik deney sistemi kısmında bahsedilen seçici FEK yükseltgenme deneylerindeki ortamdır.

EIS ölçümleri ise 0,5 V gerilimde 3 elektrotlu bir elektrokimyasal sistemde gerçekleştirilmiştir. Nanotüp yapıları olan ve olmayan elektrotların 5 cm x 2 cm'lik kısmı ve karşıt elektrodun (Ti levha) 5 cm x 4 cm'lik kısmı çözeltiye daldırılmıştır. Sistemde referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 M KCl) elektrot kullanılmıştır. Tarama frekansı 10^5 - 10^0 Hz ve uyarma gerilimi (disturbance potential) 10 mV'tur. EIS ölçümleri için uygulanan koşullar şunlardır: (i) karanlıkta 5 mM Na₂SO₄ çözeltisinde, (ii) UVA ışığı altında 5 mM Na₂SO₄ çözeltisinde, (iii) karanlıkta 5 mM Na₂SO₄ ve 0,5 mM 3-metilpiridin içeren çözeltide ve (iv) UVA ışığı altında 5 mM Na₂SO₄ ve 0,5 mM 3-metilpiridin içeren çözeltide.

Numune yüzeylerinin elektronik durumları, yüksek vakumda (10^{-9} Torr) monokromatik Al K α (1486,6 eV) radyasyonlu X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS, SpecsLab, Almanya) aracılığıyla belirlenmiştir. Spektrumun bağlanma enerjisi değerleri C1s = 284,6 eV ile kalibre edilmiştir. Spatül ile levha yüzeyinden alınan numuneler, analizler öncesinde karbon yapıştırıcı yüzeye sabitlenmiştir. Ham sinyaller ayrıca CasaXPS yazılımı kullanılarak analiz edilmiştir.

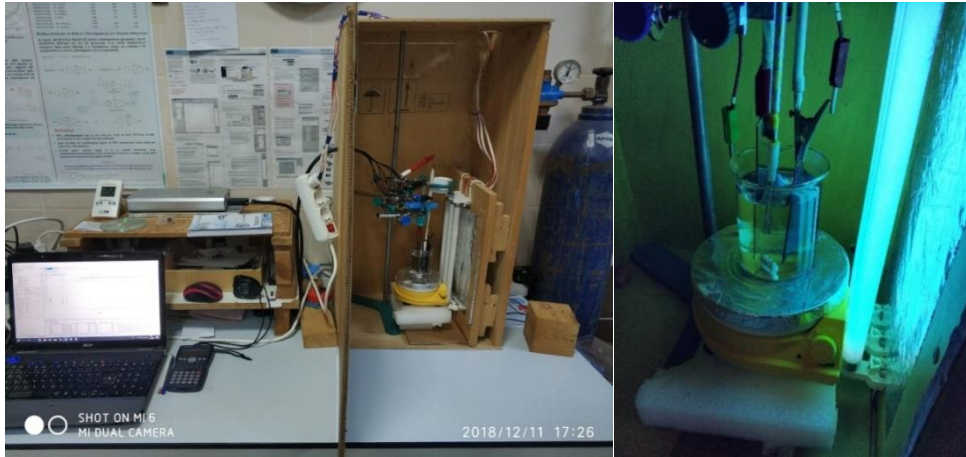
3.5 Fotoelektrokatalitik Deney Sistemi

FEK deneylerin yanında kıyaslama amaçlı fotokatalitik (ışık var, gerilim yok) ve elektrokatalitik (gerilim var, karanlık ortam) deneyler de gerçekleştirilmiştir.

Fotoelektrokatalitik ve elektrokatalitik deneyler, bilgisayar kontrollü potansiyostat-galvanostat (Ivium, Vertex model) cihazına bağlı 3 elektrotlu elektrokimyasal sistemde gerçekleştirilmiştir. Sistemde çalışma elektrodu olarak Ti/TiO₂ fotoanotlar, karşıt elektrot olarak Ti levha ve referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Çözelti içerisine çalışma elektrodu olarak kullanılan fotoanotların 5 cm x 5 cm'lik kısmı, karşıt elektrot olarak kullanılan Ti levhanın ise 5 cm x 4 cm'lik kısmı daldırılmıştır. Deneyler farklı ışık kaynakları ile yürütülmüştür. UVA ışığı için ışık kaynağı olarak maksimum dalga boyu 365 nm olan 8 W'lık 3 adet UVA floresan lambalar kullanılmıştır (Resim 3.2). UV-GB için su soğutma cekete sahip 100 W tungsten lamba ve sadece GB için ise 1 M NaNO₂'in soğutma ceketi olarak kullanıldığı yine aynı 100 W tungsten lamba kullanılmıştır. Çünkü 1 M NaNO₂ ışının sadece UV

kısmını absorplayarak, pratik ve ucuz bir filtre davranışı sergiler (Tek vd. 2015). Güneş ışığı simülatörümüz olmadığı halde, UV-GB için kullandığımız 100 W tungsten lambanın spektrumu güneş ışığınıninkine çok benzerdir (Tek vd. 2015). Daha önceki bir çalışmamızda güneş ışığı simülatörü ve 100 W tungsten lamba ile gerçekleştirilen deneyler benzer sonuçlar sergilemiştir (Tek vd. 2015).

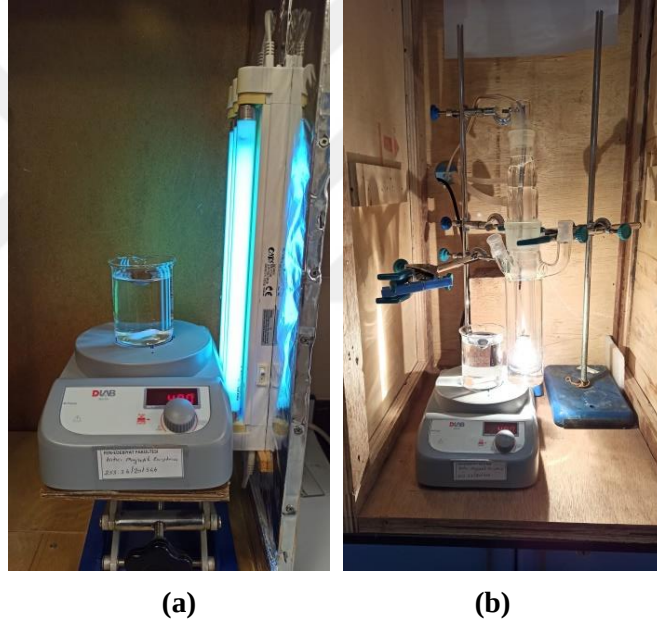
FEK ve EK deney düzeneği Resim 3.2’de UVA ışığının, Resim 3.3’de ise UV-GB ve GB ışığının sırası ile kapalı ve açık olduğu durumlar için görülmektedir. Resim 3.4 ise 3-metilpiridinin fotolitik yükseltgenmesi için kullanılan homojen yükseltgenme sistemini göstermektedir. Reaktör olarak kullanılan beherin sağ tarafında 8 W’lık 3 adet UV floresan lamba bulunmaktadır. Fotoanotlar ile ışık kaynağı arasındaki mesafe mümkün olduğunca yakın konumlandırılmıştır (7 cm). UV-GB ve GB ışığı ile yapılan deney düzeneğinde ışığa uzaklık 4,5 cm’dir. FK ve FEK deneylerinin gerçekleştirildiği sistemde kullanılan UV lambanın (8 W, philips) spektrumu, UV-GB veya GB sistemde kullanılan tungsten halojen lambanın (100 W) spektrumu Resim 3.5’te verilmiştir. Işık şiddeti değerleri 315-400 nm ve 400-1050 nm arasında ölçüm yapan problara sahip bir radyometre ile (Deltaohm, DO9721) belirlenmiş ve değerleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.



Resim 3.2 FEK ve EK deneylerin gerçekleştirildiği sistemin düzeneği. Sağ tarafta sistem ışık açıkken görülmektedir.



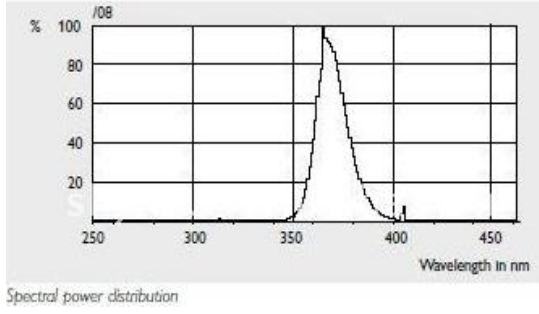
Resim 3.3 UV-GB ve GB ışık kaynakları ile yapılan FEK ve EK deney düzeneğinin resmi.



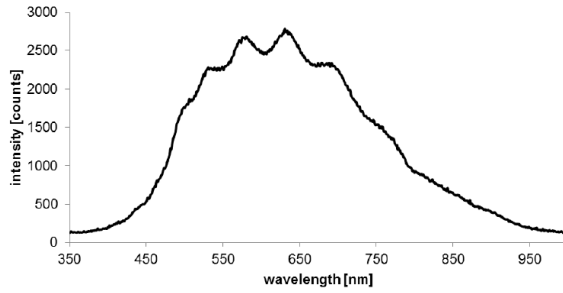
(a)

(b)

Resim 3.4 3-Metilpiridin'in fotolitik yükseltgenmesi için kullanılan UVA (a) ve UV-GB (veya GB) (b) ışık altında homojen yükseltgenme sistemi.



(a)



(b)

Resim 3.5 FK ve FEK deneylerinin gerçekleştirildiği sistemde kullanılan UV lambanın (8 W, philips) spektrumu (a), UV-GB veya GB sistemde kullanılan tungsten halojen lambanın (100 W) spektrumu (b).

Çizelge 3.2 315-400 nm ile 400-1050 nm arasında ölçüm yapan bir radyometre (Deltaohm, DO9721) ile belirlenen ışık şiddeti değerleri.

Işık kaynağı	Işık şiddeti, 315-400 nm arası W/m ²	Işık şiddeti, 400-1050 nm arası W/m ²
UVA	13,95	5,25
Görünür	0,156	1212
UVA-görünür	3,01	1170

Deneye başlamadan önce FEK sistemi termodinamik dengeye gelmesi için (karanlıkta ve gerilim uygulanmaksızın) 10 dakika 400 rpm karıştırma hızında karıştırılmıştır. Ardından deneye başlanmış ve deneyler sırasında da karıştırma işlemi sürdürülmüştür. Işık kaynağının olduğu kabinin kapısı deney süresince kapalı tutulmuştur.

Deneyler suyun çözücü olarak ve havadaki (veya sudaki) oksijenin yükseltgen olarak kullanıldığı çevre dostu koşullarda gerçekleştirilmiştir. Atmosferle temasta olan çözelti, oksijeni havadan temin etmiş olup, sisteme oksijen gazı püskürtülmemiştir. Başlangıç 3-

metilpiridin derişimi 0,5 mM ve elektrolit olarak Na₂SO₄ kullanılmıştır. Deneyler, reaktör olarak kullanılan bir borosilikat cam beher içinde 150 mL 3-metilpiridin çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir.

3.6 Analitik Teknikler

Elektrokatalitik, fotokatalitik veya FEK deney sistemlerinden alınan numunelerin kalitatif ve kantitatif analizleri 303 K sıcaklıkta tutulan bir kolon (Synchronis C-18) kullanılarak yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC, Shimadzu, Prominence model, SPD-M20A DAD dedektör) ile yapılmıştır. Analiz edilecek substrat ve ara ürünler için uygun metod geliştirilerek ve hareketli faz bileşen ve oranları ile akış hızı optimize edilmiştir. Mobil faz, 0,4 cm³.dk⁻¹ akış hızına sahip sulu bir metanol (%40, v/v) çözeltisidir. Ardından bileşenler için kalibrasyon grafikleri hazırlanmıştır. Analiz edilecek substrat ve ara ürünler için alıkonma zamanları ve bileşiklerin UV-görünür bölge spektrumları bilinen standartlarla (Sigma-Aldrich, saflık ≥%98) kıyaslanarak yapılmıştır. Ardından FEK yükseltgenme ara ürünleri belirlenerek uygun bir tepkime mekanizması önerilmiştir.

Toplam organik karbon (TOC) analizleri bir Shimadzu marka TOC (TOC-LCPN model) cihazı ile mineralize olan karbondioksit miktarını belirlemek için yapılmıştır. Numunelerin yaklaşık 680 °C'de hava varlığında yakılmasından sonra, bir FT-IR dedektöründe (cihazın içinde) karbon (inorganik ve organik) derişimleri (ppm olarak) CO₂ olarak belirlenmiştir. Daha sonra aynı cihazda 2 M HCl ile titrasyon yapılarak inorganik karbon derişimleri belirlenmiştir. Yukarıda açıklanan iki analizin farklılıkları, mineralize organik türlerden türetilen karbon derişimini vermiştir. Sonuç olarak, başlangıç numuneleri kullanılarak elde edilen sonuçlar ve FEK deneyleri sırasında belirli bir süre sonra alınan numunelerden elde edilen sonuçlar, çalışmalar boyunca organik türlerin mineralizasyonundan elde edilen karbon derişimleri karşılık gelmiştir. Derişimler (mM olarak) CO₂'inkilerle aynıdır, ancak stokiyometrik normalizasyon için bu çalışmanın çizelgelerinde (substrattaki karbon atomları) bunlar 6'ya bölünerek verilmiştir. Bazı HPLC ve TOC analizleri tekrarlanmıştır; deneysel hata %2'den azdır.

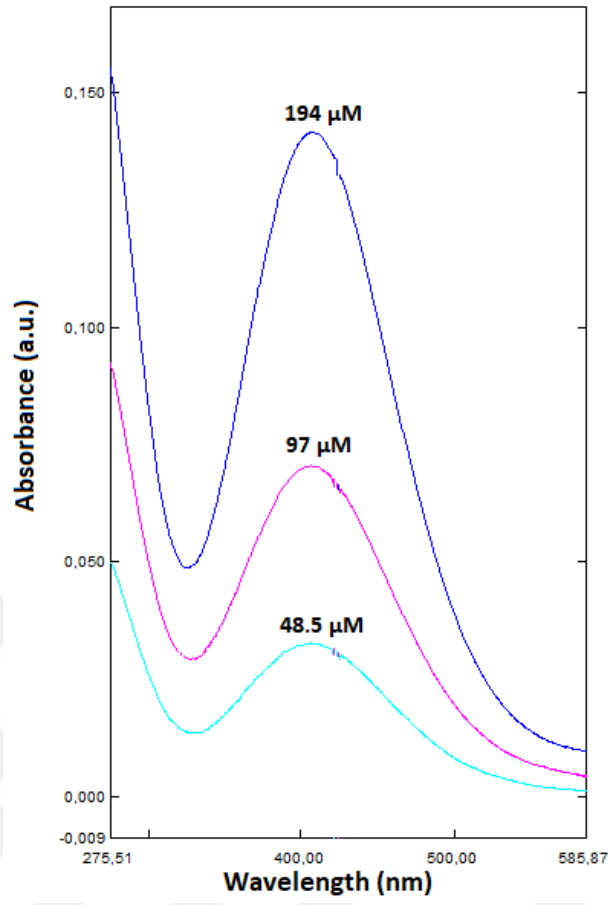
Ürünlerin oluşum seçiciliği (%) ve substrat dönüşümü (%) aşağıda formülize edilmiştir;

% Seçicilik = (Oluşan ürün miktarı, mmol)/(Reaksiyona giren substrat miktarı, mmol)x100

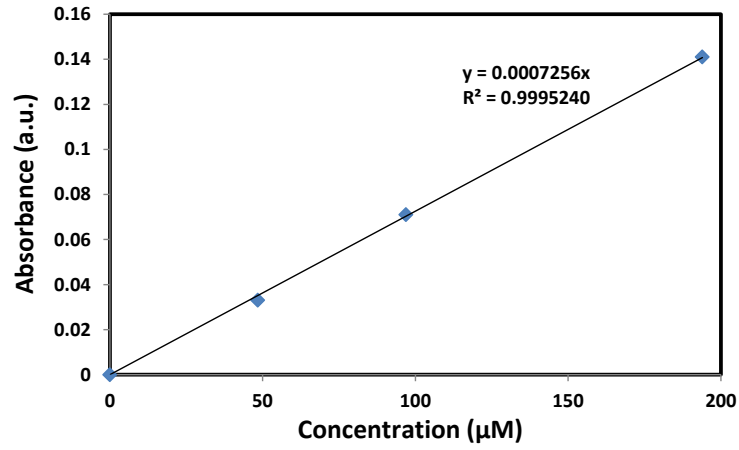
% Dönüşüm = (Reaksiyona giren substrat miktarı, mmol/Başlangıçtaki substrat miktarı, mmol)x100

Homojen ve fotoelektrokatalitik deneyler sonunda NH_4^+ , NO_2^- ve NO_3^- analizleri, anyonik (A519) ve katyonik (A619) kolonlarla donatılmış bir iyon kromatografisi (ICS-5000⁺ THERMO) kullanılarak yapılmıştır.

Tezdeki çalışmalarda, H_2O_2 miktarını belirlemek için öncelikle bir beher içinde derişik H_2SO_4 (20 mL) içerisine 30 mg TiO_2 (anataz, Hombikat) ekleyerek titanyum(IV)oksisülfat (TiOSO_4) çözeltisi hazırlanmıştır. Manyetik olarak karıştırılan süspansiyon daha sonra bir sıcak plaka üzerinde berrak bir çözelti elde edilene kadar ısıtılmıştır. TiOSO_4 , H_2O_2 ile kompleks oluşturur bu da yaklaşık 405 nm’de absorbans verir. Bu nedenle, H_2O_2 miktarı UV-görünür bölge spektrofotometresi (Shimadzu, UV-1800) kullanılarak spektrofotometrik yöntemle analiz edilmiştir (Amin ve Olson 1967, Gökdere vd. 2019, Çetinkaya vd. 2023). Farklı derişimlerdeki H_2O_2 ile aşırı miktardaki TiOSO_4 çözeltisinin absorpsiyon spektrumları ve kalibrasyon eğrisi Şekil 3.1’de verilmiştir. FEK tepkimesinde NT-4sa-1 WO_3 elektrodu kullanılarak 0,5, 1 ve 3 saatlik tepkime sürelerinde gerçekleştirilen tepkimenin zamana karşı H_2O_2 derişim değerleri ise Şekil 3.2’de verilmiştir.

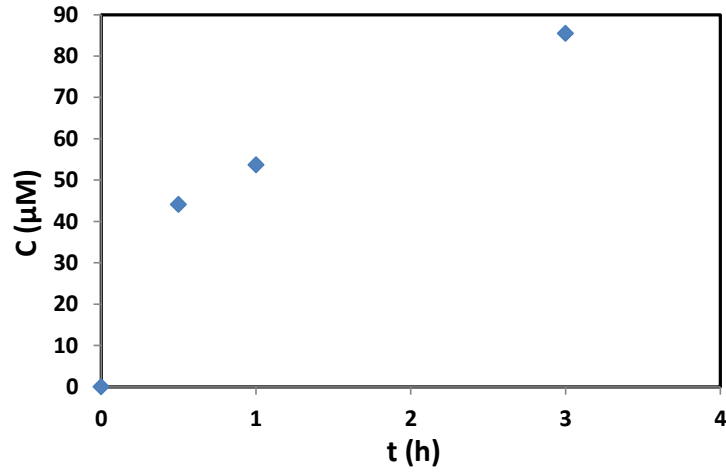


(a)



(b)

Şekil 3.1 Farklı derişimlerdeki H_2O_2 ile aşırı miktardaki TiOSO_4 çözeltisinin UV-görünür bölge spektrofotometresi ile belirlenen absorpsiyon spektrumları (a) ve kalibrasyon eğrisi (b).



Şekil 3.2 FEK tepkimesinde NT-4sa-1WO₃ elektrodu kullanılarak zamana karşı H₂O₂ derişim değerleri. Uygulanan gerilim: 0,5 V, pH 7, [Na₂SO₄] = 5 mM. Spektrofotometrik analizler öncesinde numuneye fazla miktarda TiOSO₄ eklenmiştir.

3.7 Kinetik Hesaplamalar

Belirli zamanlarda reaksiyon ortamından alınan numunelerin HPLC ve TOC analizlerinden elde edilen verilerle her bir ürünün seçiciliği ve dönüşüm değeri yanında 3-metilpiridinin yükseltgenme başlangıç hızı ($-r_0$) ve birinci dereceden tepkimenin hız sabiti (k) değerleri hesaplanmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 Su, Gliserol veya Etilen Glikol Ortamında Hazırlanan Nanotüp/Nanotel Yapılı Ti/TiO₂ Elektrotları ile Çevre Dostu Koşullarda 3-Metilpiridinin Seçici Fotoelektrokatalitik Yükseltgenmesi

Tez çalışmasının bu kısmı kimyanın prestijli dergilerinden ChemCatChem dergisinde yayınlanmıştır (Çetinkaya vd. 2024).

4.1.1 Karakterizasyon Sonuçları

Şekil 4.1, sulu (Aq) (Şekil 4.1(a)), gliserol (GLY) (Şekil 4.1(b)) ve etilen glikol (EG) (Şekil 4.1(c)) ortamında hazırlanan Ti/TiO₂ elektrotlarının X-ışını kırınım (XRD) sonuçlarını göstermektedir. Ayrıca, metalik titanyum ve farklı TiO₂ fazlarından (Şekil 4.1(d)) oluşan standart PDF kartları ve bunların XRD spektrumundaki karşılık gelen kristal yüzeyleri, karşılık gelen tepe noktalarına yerleştirilmiş, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de verilmiştir (EG5 elektrodunun XRD analizi için). $2\theta = 25,58^\circ, 38,08^\circ, 48,08^\circ$ ve $54,58^\circ$ 'deki pik değerleri anataz fazına, $2\theta = 27,5^\circ, 36,5^\circ, 41,0^\circ, 54,1^\circ$ ve $56,5^\circ$ 'dekiler rutil fazına ve $2\theta = 34,95^\circ, 38,25^\circ, 40,05^\circ$ ve $52,90^\circ$ 'dekiler ise metalik Ti'a karşılık gelir (Yurdakal vd. 2020). EG ve GLY'de hazırlanan levhalarda ana TiO₂ fazı anataz olmakla birlikte eser miktarda rutil fazına da rastlanmıştır. Ancak sulu ortamda hazırlanan elektrotlar hem anataz hem de rutil fazlarını az miktarda içermektedir. Ti yüzeyinde nanoyapılı TiO₂ oluştuktan sonra metalik titanyumun XRD desenleri de açıkça görülmektedir. Çizelge 4.1, XRD analizleri için değerlendirilen TiO₂ fazlarının ve Ti metalinin pik alanı değerlerini göstermektedir (boyutsuz ve 1000 ile çarpılmıştır). Performansı doğrudan etkileyen TiO₂ kalınlığının artmasıyla XRD pik şiddetleri de artmış; diğer yandan Ti metalinin pik şiddetleri azalmıştır. En düşük TiO₂ pik alanı değerleri sulu ortamda hazırlanan elektrotlarla, en yüksek pik alanı değerleri ise EG ortamında hazırlanan elektrotlarda elde edilmiştir.

Sonuç olarak, Ti levha üzerindeki pik yoğunluğu/alanı ile TiO₂ kalınlığı arasında doğrusal bir ilişki mevcuttur. TiO₂'in anataz ve rutil fazlarının ortalama birincil parçacık boyutları (Scherrer denklemi (Scherrer 1918, Patterson 1939) ile hesaplanmıştır)

yaklaşık 30 nm'dir (Çizelge 4.1). Bu değer, ihmal edilebilir pikler için doğru olarak belirlenemeyeceğinden hesaplanmamıştır.

Scherrer denklemi:

$$t = 0,9\lambda/\beta \cdot \cos(\theta) \quad (4.1)$$

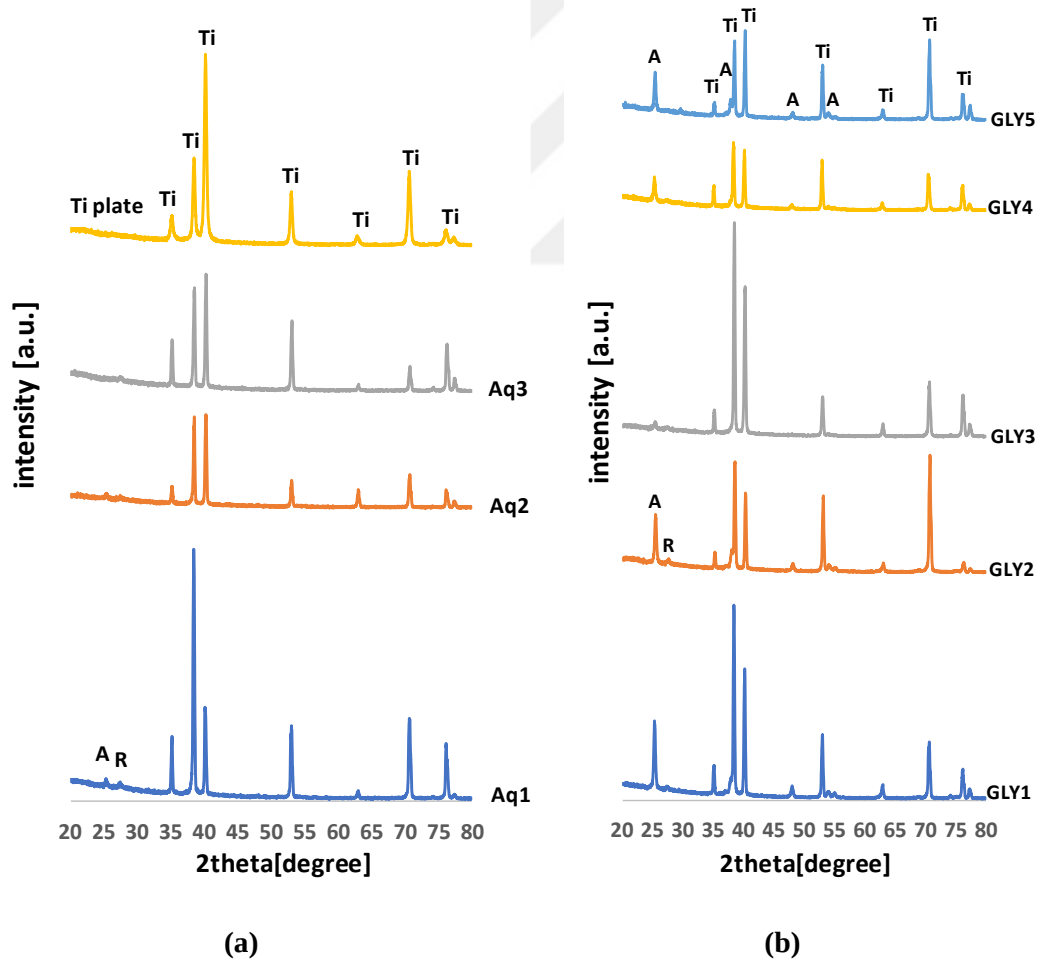
Denklemden yer alan;

t ; birincil parçacık boyutu (Å),

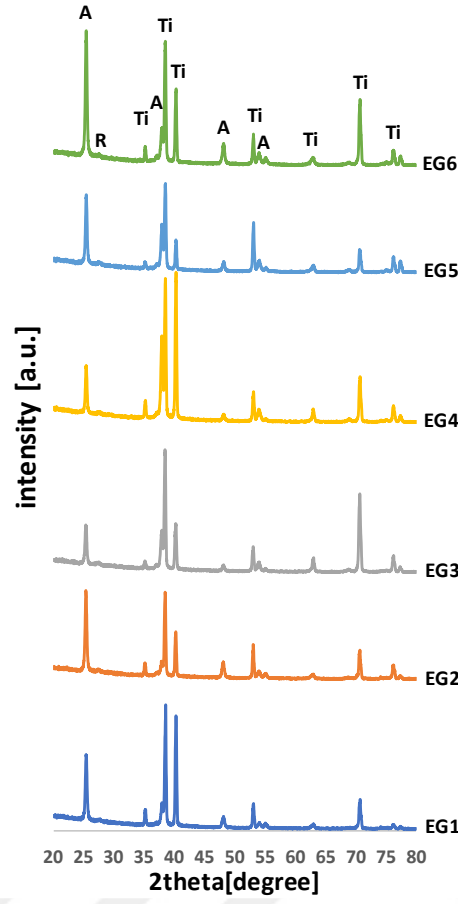
λ (nm); XRD kırınımı analizinde kullanılan X ışınının dalga boyu (1,544 Å),

β ; radyan cinsinden pik yarı yüksekliğinin genişliği (FWHM) (Radyan),

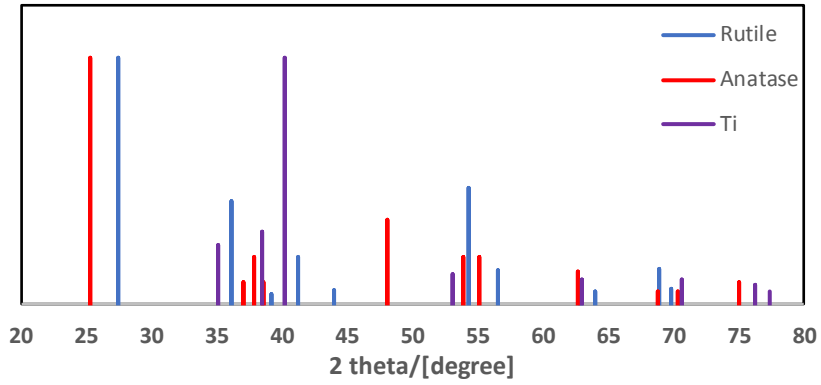
θ ; 2θ değerinin yarısıdır (Bragg açısı).



Şekil 4.1 Sulu (a), gliserol (b) ve etilen glikol (c) ortamlarında hazırlanan Ti/TiO₂ elektrotlarının XRD'si. Metalik titanyumdan ve farklı TiO₂ fazlarından oluşan standart PDF kartları (d). A: anataz, R: rutil, Ti: titanyum. Anataz için desen: PDF 00-021-1272, rutil için: PDF 01-089-0552 ve Ti için: PDF 00-044-1294.



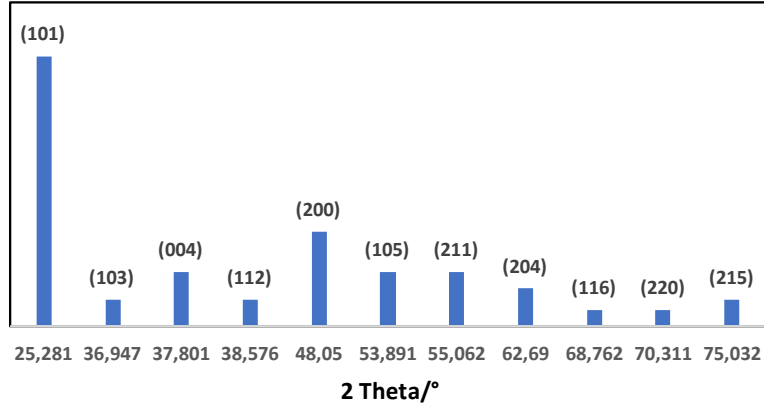
(c)



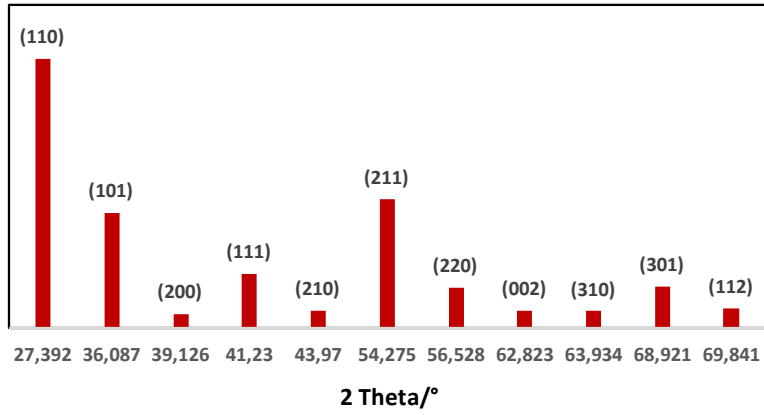
(d)

Şekil 4.1 (Devam) Sulu (a), gliserol (b) ve etilen glikol (c) ortamlarında hazırlanan Ti/TiO₂ elektrotlarının XRD'si. Metalik titanyumdan ve farklı TiO₂ fazlarından oluşan standart PDF kartları (d). A: anataz, R: rutil, Ti: titanyum. Anataz için desen: PDF 00-021-1272, rutil için: PDF 01-089-0552 ve Ti için: PDF 00-044-1294.

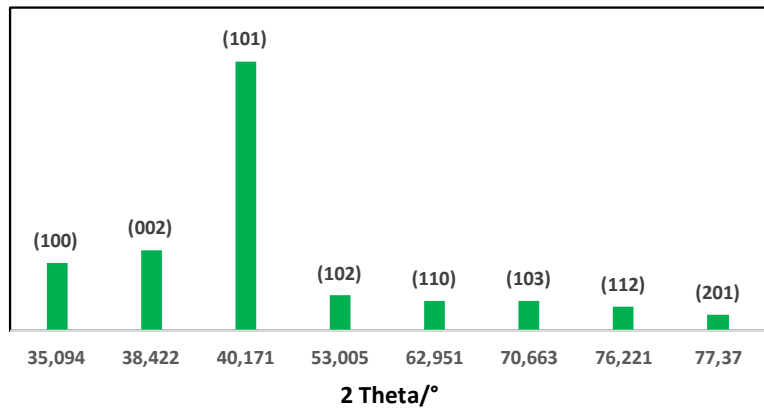
ANATASE TiO₂



RUTILE TiO₂

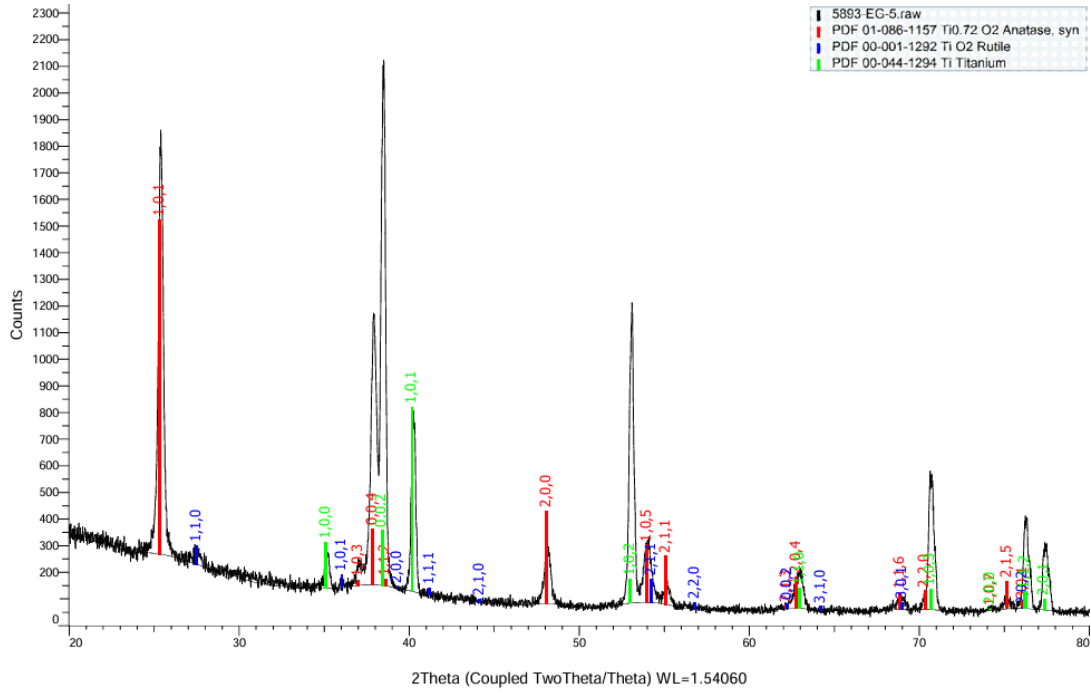


Ti



Şekil 4.2 Metalik titanyumun ve TiO₂'in farklı fazlarının standart PDF kartlarının değerleri. Anataz için desen: PDF 00-021-1272, rutil için: PDF 01-089-0552 ve Ti için: PDF 00-044-1294.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Şekil 4.3 EG5 elektrodunun XRD analizleri. Bu analiz üzerinde metalik titanyumun ve farklı TiO_2 fazlarının standart PDF kartları ile kristal yüzleri de gösterilmiştir. Anataz için desen: PDF 00-021-1272, rutil için: PDF 01-089-0552 ve Ti için: PDF 00-044-1294.

Çizelge 4.1 Ti levhaları üzerindeki TiO₂'in kristal fazları, fazların pik alanları ve birincil parçacık boyutları. A: Anataz; R: Rutil.

Elektrot	Kristal faz	Anataz pik alanı (101) 2θ=25°	Rutil pik alanı (101) 2θ=27.5°	2θ=40° deki Ti pik alanı	A'nın birincil parçacık boyutu (nm) 2θ=25°	R'nin birincil parçacık boyutu (nm) 2θ=27.5°
H₂O/HF (v/w)						
Aq1-20V-2sa	100/0,3	Eser A ve eser R	55,6	52,0	589	27,4
Aq2-20V-6sa	100/0,3	Eser A ve eser R	27,9	15,9	615	29,6
Aq3-20V-2sa	100/0,8	Eser A ve eser R	ihmal edilebilir	29,5	733	25,0
GLY/H₂O/NH₄F (v/v/w)						
GLY1-20V-6sa	50/50/0,24	A, eser R	709	30,1	1086	28,3
GLY2-20V-3sa	50/50/0,24	A, eser R	530	55,9	674	25,8
GLY3-30V-1sa	90/10/0,25	A, eser R	60,6	14,2	1405	33,3
GLY4-30V-3sa	90/10/0,25	A, eser R	236	34,2	504	28,0
GLY5-32V-3sa	98/2/0,3	A, eser R	396	17,9	737	27,8
EG/H₂O/NH₄F (v/v/w)						
EG1-30V-1sa	85/15/0,69	A, eser R	727	14,8	1028	28,4
EG2-32V-3sa	90/10/0,3	A, eser R	936	7,60	421	28,1
EG3-32V-3sa	96/4/0,3	A, eser R	478	25,0	475	26,0
EG4-32V-3sa	98/2/0,3	A, eser R	482	26,3	1351	29,5
EG5-36V-3sa	98/2/0,3	A, eser R	747	8,49	271	28,4
EG6-40V-3sa	98/2/0,3	A, eser R	1544	9,55	684	27,3

Şekil 4.4-4.6 sırasıyla su, gliserol ve etilen glikol ortamlarında farklı koşullarda hazırlanan Ti/TiO₂ elektrotlarının SEM görüntülerini göstermektedir. Nanoyapılı TiO₂ nispeten büyük Ti levhalar (5 cm x 8 cm) üzerinde oluşturulmuştur; dolayısıyla bazı hazırlama koşullarında elektrotun alt ve üst bölgelerinde farklı morfolojik özellikler gözlenmiştir. Sonuç olarak, her iki bölgeyi karşılaştırmak için her elektrota rakamlarla iki görüntü verilmiştir.

Aq1 ve Aq2 elektrotları üzerindeki nanotüpler Ti levhalar üzerinde iyi sıralanmıştır (Şekil 4.4). Duvar kalınlığı incedir (her iki levha için yaklaşık 15 nm). Aq2'nin iç çapı (yaklaşık 80 nm), daha uzun bir anodik yükseltgenme süresi (6'ya karşı 2 saat) kullanıldığından, Aq1'inkinden (yaklaşık 60 nm) daha büyüktür. Levhanın alt kısmındaki nanotüplerin iç çapları, muhtemelen nanotüp üretimi sırasında gerilimin üst

tarafından uygulanması nedeniyle, üst taraftakilerden daha kısadır (yani Aq2 için 65'e karşı 80 nm). Sulu ortamdaki yüksek HF derişiminde (400 mM) nanotüp yapısı elde edilememiştir (Şekil 4.4, Aq3). Genellikle TiO₂ ile kaplı levha ince bir filmidir. Bununla birlikte, gözenekli kütsel nanopartiküller Ti yüzeyini de yer yer kaplamıştır. Bu levhanın alt kısımları üst kısımlara göre daha geniş ve daha gözenekli parçacıklarla kaplıdır.

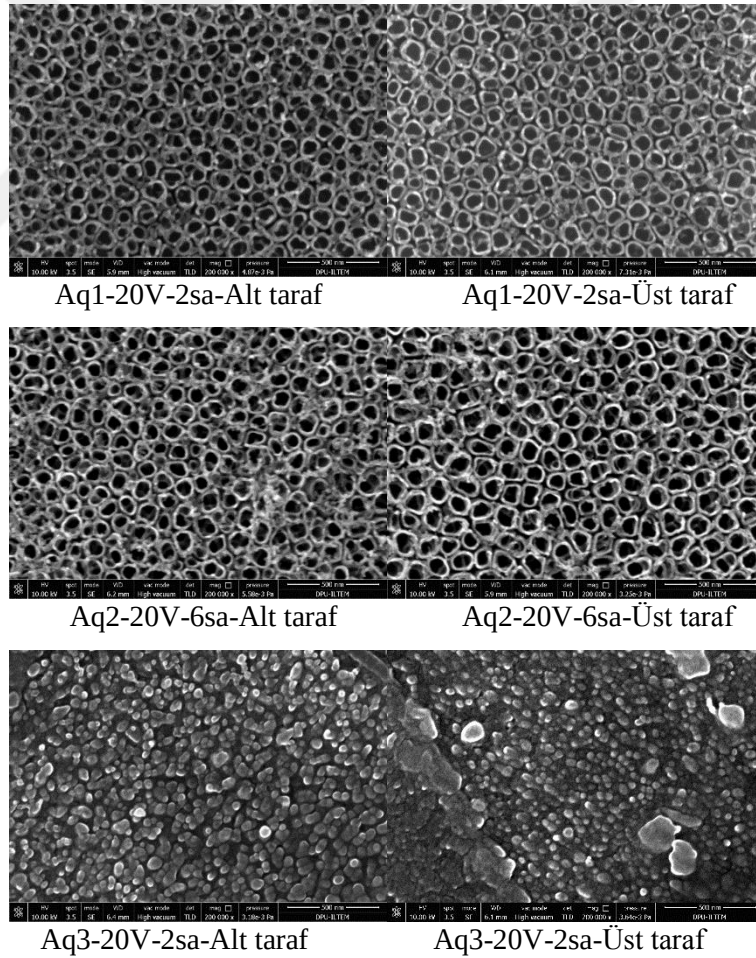
Şekil 4.5'te gliserol ortamında hazırlanan Ti/TiO₂ elektrotlarının SEM görüntüleri gösterilmektedir. Düzenli nanotüp yapıları levhalar %50 gliserol ortamında (GLY1 ve GLY2) elde edilmiştir. Az miktarda su içeren yüksek gliserol derişiminde (%90-98) düzensiz ve küçük delikli (GLY3 için yaklaşık 20 nm) nanotüp yapıları üretilmiştir. Çatlak parçalar (yani GLY4 ve GLY5), düşük su içeriğinin nanotüp yapılarını bazı deliklere sahip bir TiO₂ filmi ile kaplanmasını sağladığını ve bunun da düşük yüzey alanına neden olduğunu göstermektedir. Bu durum muhtemelen gliserolün viskoz davranışından kaynaklanmaktadır, dolayısıyla gliserolün yüksek su içeriği bu sorunu çözmektedir. GLY1'in alt ve üst taraftaki duvar kalınlığı hemen hemen aynıdır (yaklaşık 15 nm), GLY1'in nanotüpünün üst taraftaki iç çapı ise alt taraftakinden daha yüksektir (yaklaşık 72'ye karşı 60 nm). GLY2'nin duvar kalınlığı ve iç çapı, levhanın hem alt hem de üst tarafı için sırasıyla yaklaşık 15 ve 60 nm'dir.

Şekil 4.6'da etilen glikol ortamında hazırlanan Ti/TiO₂ elektrotlarının SEM görüntüleri gösterilmektedir. EG1'in yapısı hazırlanan tüm levhalara göre farklı ve ilgi çekicidir. EG1, EG'de diğer hazırlananlara göre yüksek su içeriği (%15) ve yüksek NH₄F (0,69 mM) derişiminde hazırlanmıştır. Elektrotun hem alt hem de üst bölgeleri için duvar kalınlığı ve iç çapı sırasıyla yaklaşık 15 ve 60 nm'dir. Ancak nanotüpler arasında büyük boşluklar (20-70 nm) bulunmaktadır. Bu şekilde, her bir nanotüp diğeriyle temas etmemektedir ve nanotüpün aktif yüzey alanı, nanotüplerin temas halinde olduğu elektrotlara göre daha yüksektir. EG1'in üst kısmının morfolojisi, bazı tüplerin üst kısmında hazırlama sırasında oluşan kırıklar nedeniyle alt tarafa göre bozuktur.

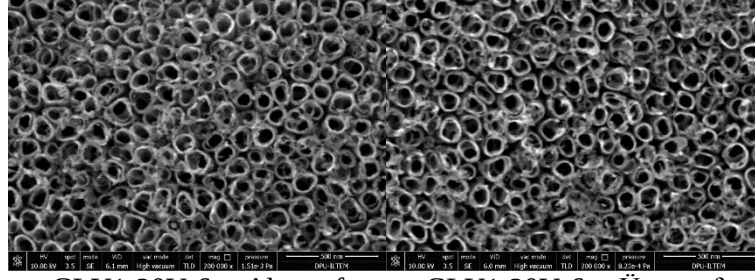
EG2 de düzenli ve iyi sıralanmış nanotüplere sahiptir, ancak üst kısımdakiler, çok daha büyük iç yarıçapları (60-90 nm) ve düşük duvar kalınlıkları (yaklaşık 15 nm) nedeniyle alt taraftakilere göre (sırasıyla yaklaşık 40 nm ve 20-80 nm arası) daha yüksek yüzey

alanına sahiptir. Bazı nanotüpler birbiriyle temas halinde olmadığı için EG2'nin üst tarafının morfolojisi EG1'in üst tarafına benzerdir.

EG3-EG5 elektrotlarının alt ve üst morfolojileri birbirinden oldukça farklıdır. Alt kısım morfolojileri düzenli ve iyi sıralanmıştır, üst kısımda nanotüplerin yanı sıra çok sayıda nanotel yapıları TiO_2 de bulunur. EG3-EG5 elektrotlarının hazırlanmasında EG1 ve EG2 elektrotlarına göre daha az su-daha çok EG kullanılmıştır. Levha yüzeyinin heterojen morfolojisi, etilen glikol çözeltisinin düşük su ortamında yüksek viskoziteye sahip olmasından ve bu çözeltinin nanotüp oluşumu sırasında levha yüzeyinde homojen dağılım sağlayamamasından kaynaklanmaktadır. Öte yandan anodik yükseltgenme sırasında uygulanan yüksek gerilim değeri (30-36 V yerine 40 V) kullanılarak bu problem aşılmış tüm levha yüzeyinde nanotüp yapıları elde edilmiştir (EG6).

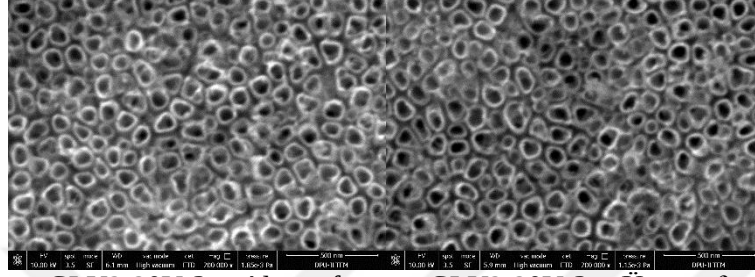


Şekil 4.4 Sulu ortamda (150 veya 400 mM HF) hazırlanan Ti/ TiO_2 elektrotlarının SEM görüntüleri. Görüntüler elektrot yüzeylerinin alt ve üst kısmından alınmıştır. Büyütme: 200,000x.



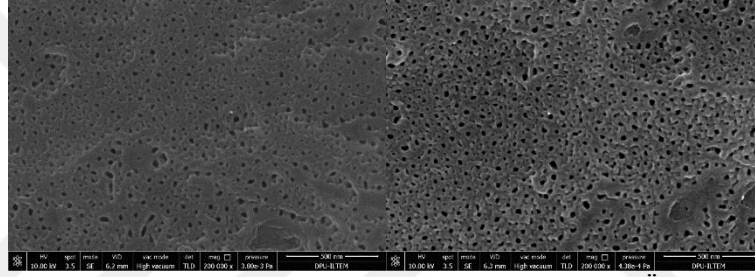
GLY1-20V-6sa-Alt taraf

GLY1-20V-6sa-Üst taraf



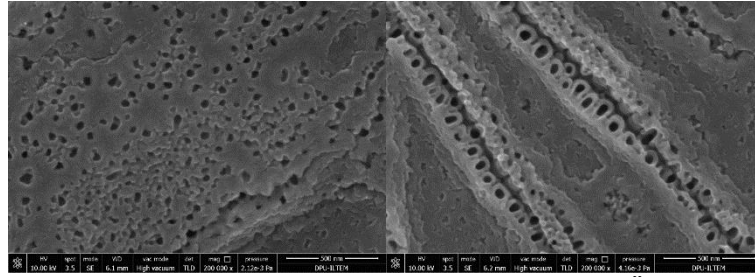
GLY2-20V-3sa-Alt taraf

GLY2-20V-3sa-Üst taraf



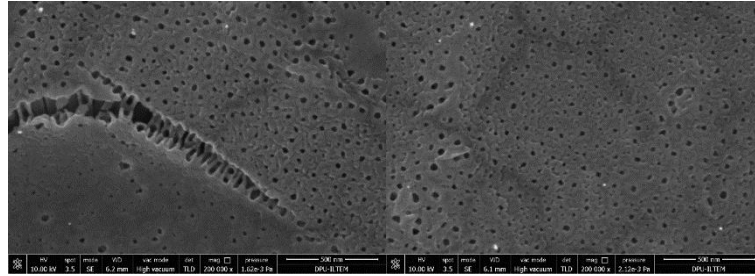
GLY3-30V-1sa-Alt taraf

GLY3-30V-1sa-Üst taraf



GLY4-30V-3sa-Alt taraf

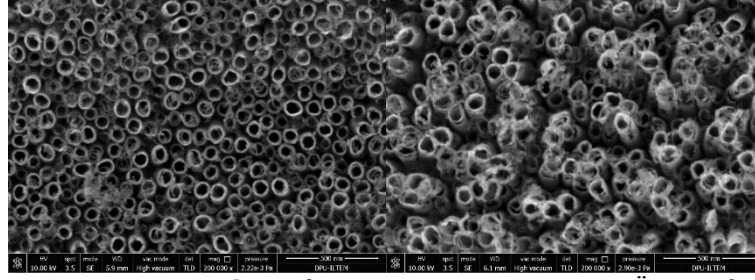
GLY4-30V-3sa-Üst taraf



GLY5-32V-3sa-Alt taraf

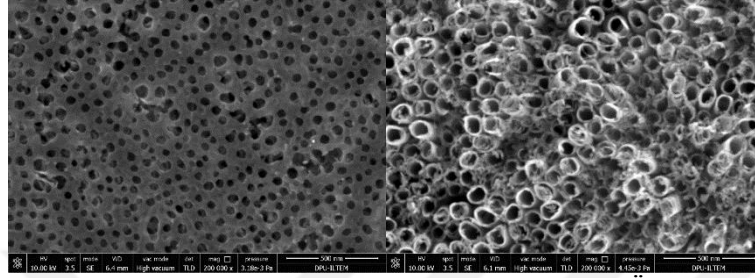
GLY5-30V-1sa-Üst taraf

Şekil 4.5 Gliserol ortamında hazırlanan Ti/TiO₂ elektrotların SEM görüntüleri. Görüntüler elektrot yüzeylerinin alt ve üst kısmından alınmıştır. Büyütme: 200,000x.



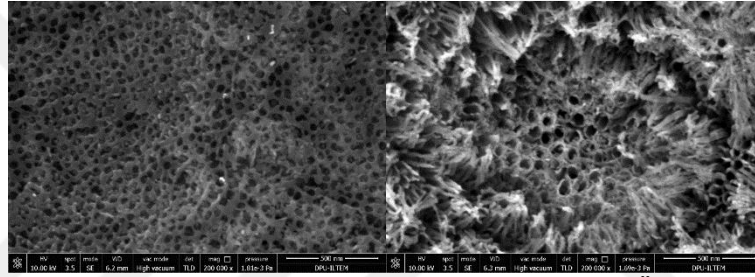
EG1-30V-1sa-Alt taraf

EG1-30V-1sa-Üst taraf



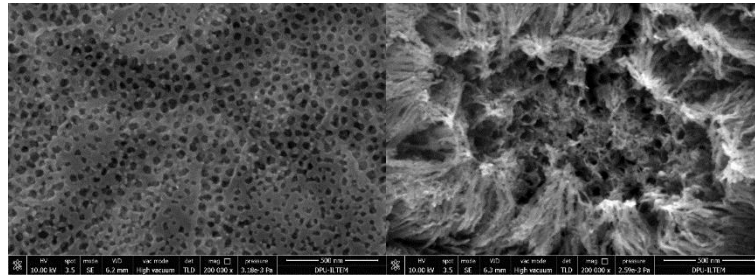
EG2-32V-3sa-Alt taraf

EG2-32V-3sa-Üst taraf



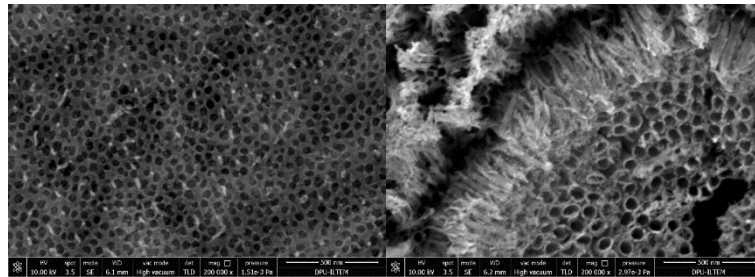
EG3-32V-3sa-Alt taraf

EG3-32V-3sa-Üst taraf



EG4-32V-3sa-Alt taraf

EG4-32V-3sa-Üst taraf

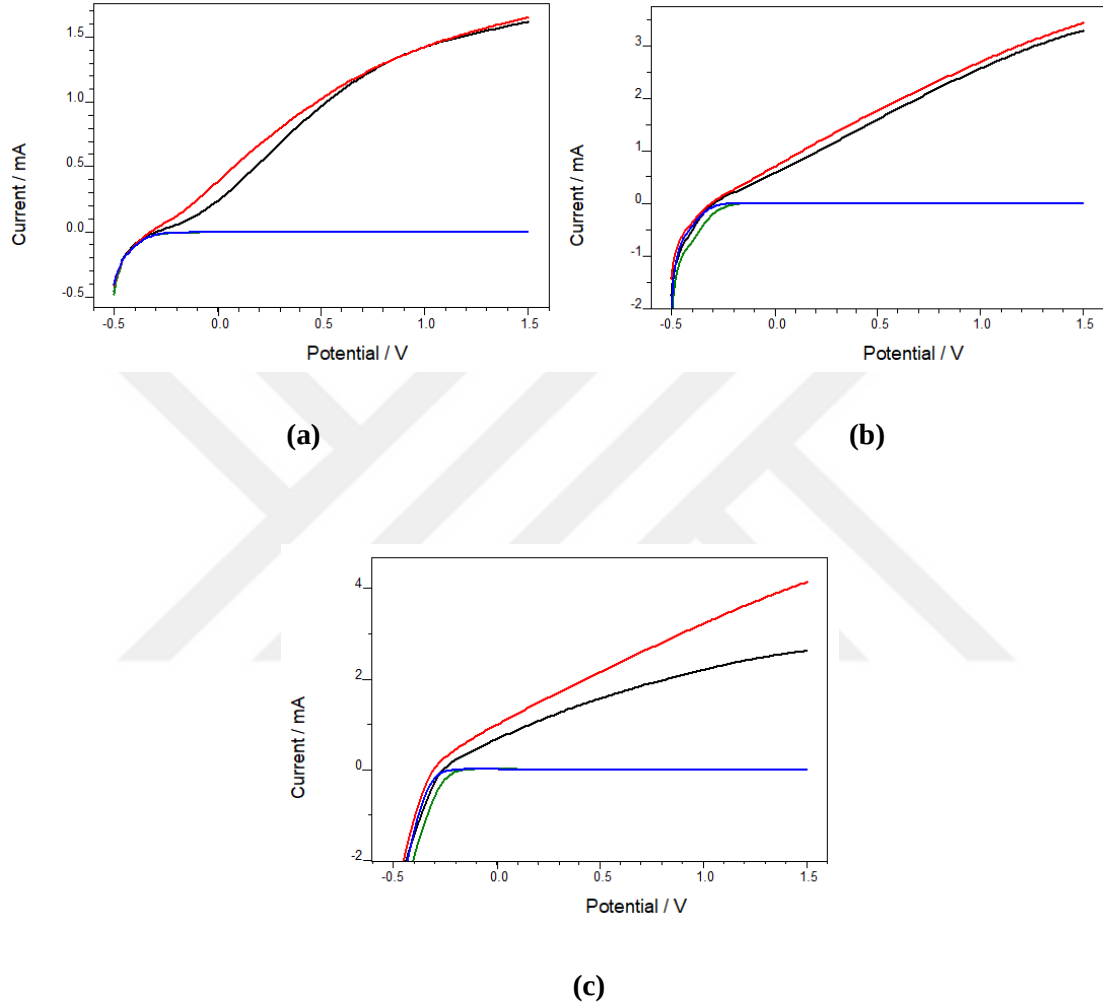


EG5-36V-3sa-Alt taraf

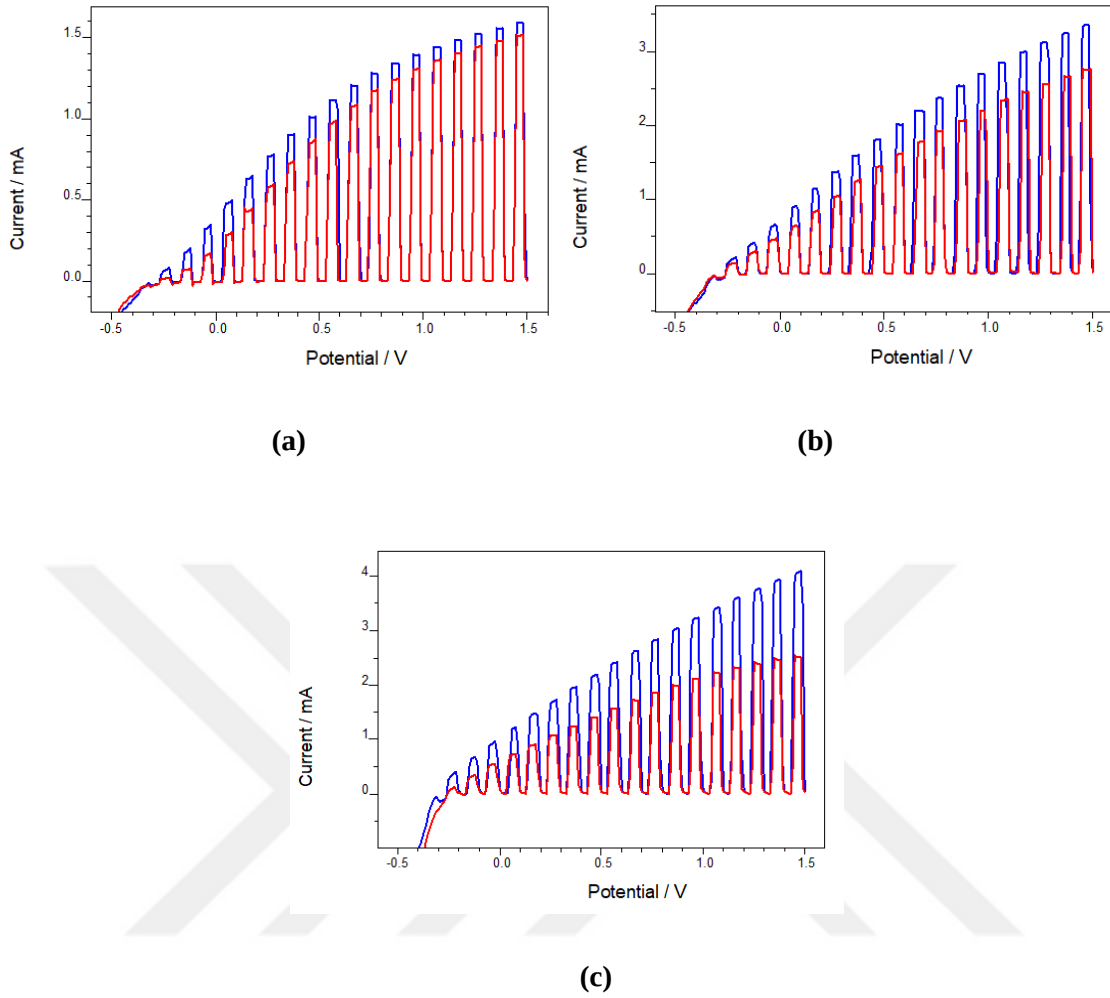
EG5-36V-3sa-Üst taraf

Şekil 4.6 Etilen glikol ortamında hazırlanan Ti/TiO₂ elektrotların SEM görüntüleri. Görüntüler elektrot yüzeylerinin alt ve üst kısmından alınmıştır. Büyütme: 200,000x.

Bu sonuçlar aynı zamanda su veya gliserol ortamında hazırlanan diğer örneklerle karşılaştırıldığında EG5'in çok daha etkin yüzey alanının varlığıyla da uyumludur. TiO_2 yüzeyinde iyi 3-metilpiridin adsorpsiyonu olduğu, 3-metilpiridin varlığında ekstra yükselen akım değerinden anlaşılır.



Şekil 4.7 Aq2-20V-6sa (a) Gly1-20V-6sa (b) ve EG5-36V-3sa (c) elektrotlarının (foto)akım-gerilim davranışları. Ölçümler UVA ışığı altında “5 mM Na_2SO_4 ” (siyah) ve “5 mM Na_2SO_4 + 0,50 mM 3-metilpiridin” (kırmızı) içeren çözelti ortamında elde edilmiştir. Karanlıkta yapılan ölçümler üst üste binmiştir (yeşil ve mavi). Referans elektrot: Ag/AgCl (3 M KCl). Çözeltiye daldırılmış levhanın yüzey alanı: 25 cm^2 , pH ~7.

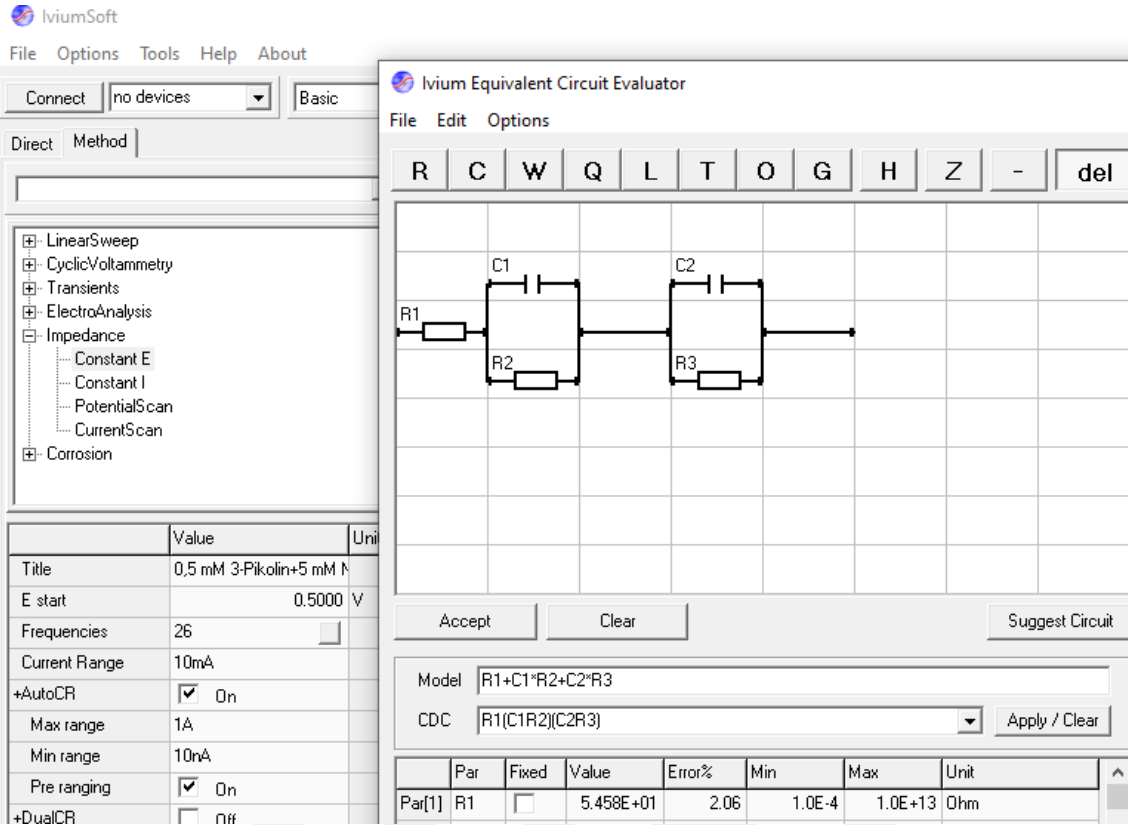


Şekil 4.8 Aq2-20V-6sa (a), GLY1-20V-6sa (b) ve EG5-36V-3sa (c) elektrotlarının yalnızca 5 mM Na_2SO_4 (kırmızı) ve 0,5 mM 3-metilpiridin ve 5 mM Na_2SO_4 (mavi) varlığında gerilime karşı fotoakım davranışı. Analiz sırasında UVA ışığı her 10 saniyede bir açılıp kapatılmıştır. Referans elektrot: Ag/AgCl (3 M KCl). Levhanın çözeltiye daldırılan yüzey alanı: 25 cm^2 . pH ~ 7 .

Ayrıca Aq2, GLY1 ve EG5 elektrotları kullanılarak, 0,50 V gerilimde karanlık ve UVA ışığı altında 5 mM Na_2SO_4 içerisinde 0,5 mM 3-metilpiridin varlığında ve yokluğunda elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizleri yapılmıştır. Deney koşulları, FEK çalışmaları için kullanılanlarla aynı ve elektrot/elektrolit arayüzündeki yük aktarımı ve elektrotların yüzeyine yakın boşluk yükü katmanının davranışı hakkında bilgi elde edilmesini sağlamıştır. Literatürde TiO_2 nanotüpleri üzerinde kullanılan eşdeğer devre, EIS verilerine uyacak şekilde seçilmiştir (bkz. Şekil 4.9) (Palmas vd. 2012, Li vd. 2021, Çetinkaya vd. 2022). Deneysel olarak elde edilen EIS verileri noktalar ile ve teorik olarak fit edilmiş eğriler ise kesintisiz çizgi şeklinde Nyquist grafikleri olarak gösterilmiştir (Şekil 4.10-4.12). En önemli dairesel eğriler, uygun Nyquist

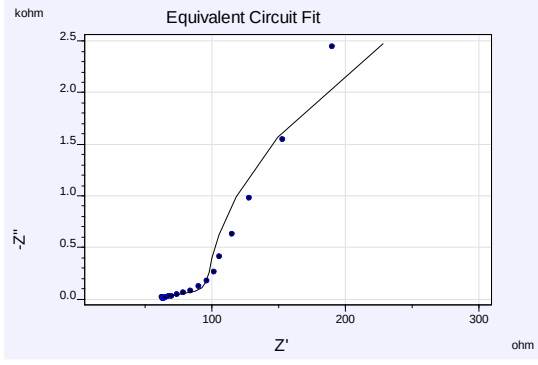
grafiklerindeki elektrot/elektrolit arayüzündeki elektrikli çift katmana karşılık gelir. En küçükü elektrotların yüzeyine yakın boşluk yükü katmanına karşılık gelir.

Çizelge 4.2, eşdeğer elektrik devresi modeli kullanılarak deneysel empedans verilerinin fit edilmesiyle elde edilen parametreleri göstermektedir. 5 mM Na₂SO₄ çözeltisinin çözelti direnci, 0,5 mM 3-metilpiridin ilavesiyle elektrot türünden bağımsız olarak yaklaşık 65'ten 54 Ω 'a bir miktar azalmıştır. Elektrotların yük aktarım direnci (charge transfer resistance, R_{ct}) değerleri karanlıkta çok yüksektir, ancak UVA ışığı altında önemli ölçüde azalmıştır. En önemli azalma EG5 elektroduyla elde edilmiştir. Örneğin, 5 mM Na₂SO₄ içerisinde 0,5 mM 3-metilpiridin varlığında yük aktarım direnci, R_{ct}, 37830 Ω iken UVA ışığı altında 251 Ω 'a düşmüştür. Bu değer GLY1 ve Aq2 için sırasıyla 280 ve 1492 Ω 'dur. Bu sonuçlar, EG5 ve GLY1'in UVA ışığı altındaki elektriksel iletkenliğinin, UVA ışığı altında Aq2'ye göre çok daha yüksek olduğunu göstermektedir. Daha yüksek elektriksel iletkenlik, nanoyapılı elektrotlarda elektrot ve elektrolit arasındaki artan arayüzey yük transferiyle ilişkilendirilebilir. UVA ışığının etkisiyle yük aktarım direnci azalmış ve elektrot ile elektrolit arasındaki yük aktarımı kolaylaşmış; sonuç olarak 3-metilpiridin için fotoakım ve seçici FEK yükseltgenme performansı artmıştır.

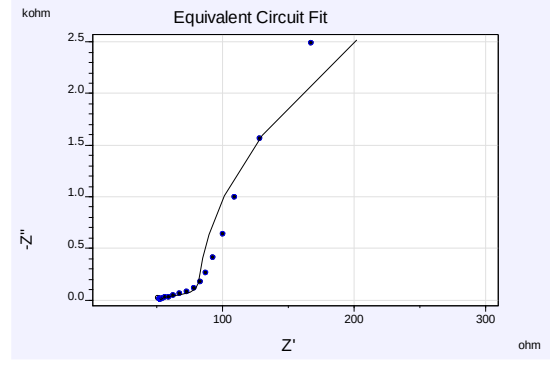


- R1: Rs (çözelti direnci; solution resistance)
R2: Rct (yük aktarım direnci; charge transfer resistance)
R3: Rsc (boşluk yükü katmanı direnci; space charge layer resistance)
C1: Cdl (çift katman kapasitansı; double layer capacitance)
C2: Csc (boşluk yükü katmanı kapasitansı; space charge layer capacitance)

Şekil 4.9 Aq2, GLY1 ve EG5 elektrotları ile karanlıkta ve UVA ışığı altında, 500 mV'da "5 mM Na₂SO₄" veya "5 mM Na₂SO₄ + 0,5 mM 3-metilpiridin" çözeltisinde fit etmek için kullanılan eşdeğer elektrik devresi.

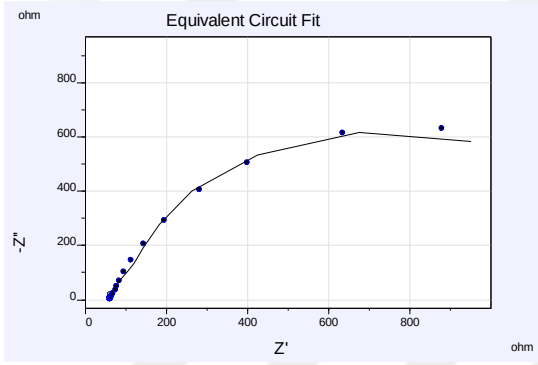


Aq2/5 mM Na₂SO₄ çözeltisinde – karanlıkta.

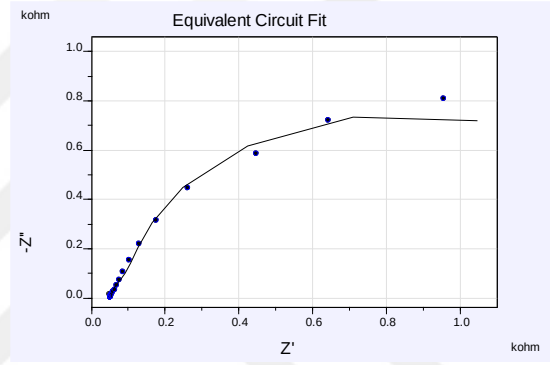


Aq2/5 mM Na₂SO₄ + 0,5 mM 3-metilpiridin çözeltisinde – karanlıkta.

(a)



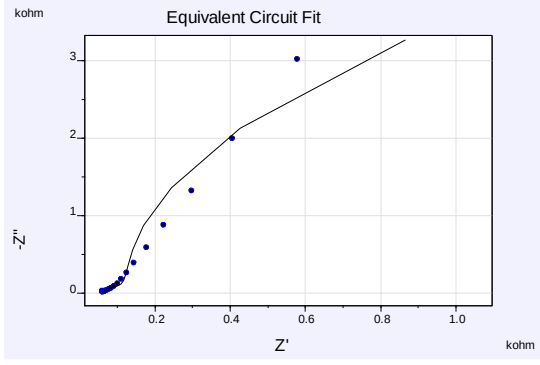
Aq2/5 mM Na₂SO₄ çözeltisinde – UVA altında.



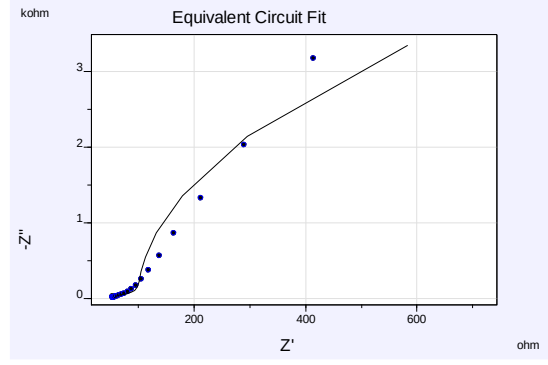
Aq2/5 mM Na₂SO₄ + 0,5 mM 3-metilpiridin çözeltisinde – UVA altında.

(b)

Şekil 4.10 Karanlıkta (a) ve UVA ışığı altında (b) 500 mV'da "5 mM Na₂SO₄" veya "5 mM Na₂SO₄ + 0,5 mM 3-metilpiridin" çözeltisinde Aq2 elektrodunun Nyquist grafikleri.

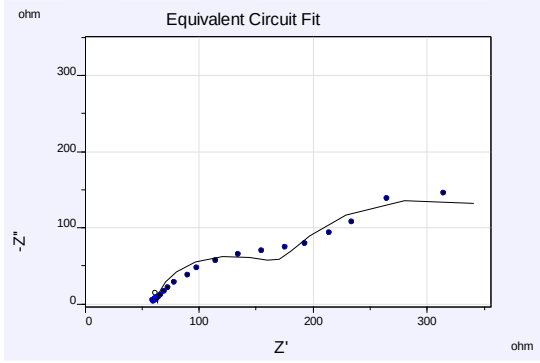


GLY1/5 mM Na₂SO₄ çözeltisinde – karanlıkta.

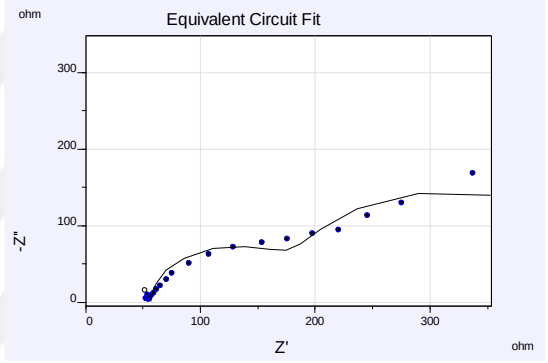


GLY1/5 mM Na₂SO₄ + 0,5 mM 3-metilpiridin çözeltisinde – karanlıkta.

(a)



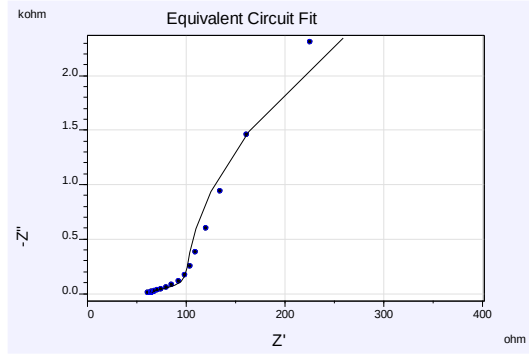
GLY1/5 mM Na₂SO₄ çözeltisinde – UVA altında.



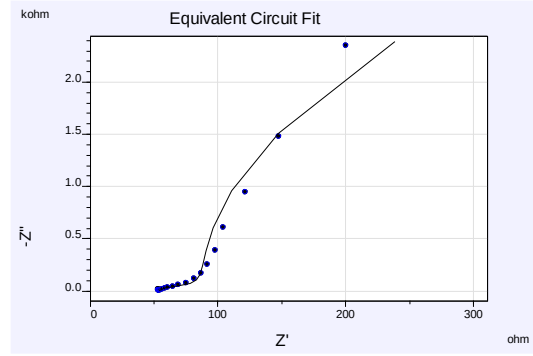
GLY1/5 mM Na₂SO₄ + 0,5 mM 3-metilpiridin çözeltisinde – UVA altında.

(b)

Şekil 4.11 Karanlıkta (a) ve UVA ışığı altında (b) 500 mV'da "5 mM Na₂SO₄" veya "5 mM Na₂SO₄ + 0,5 mM 3-metilpiridin" çözeltisinde GLY1 elektrodunun Nyquist grafikleri.

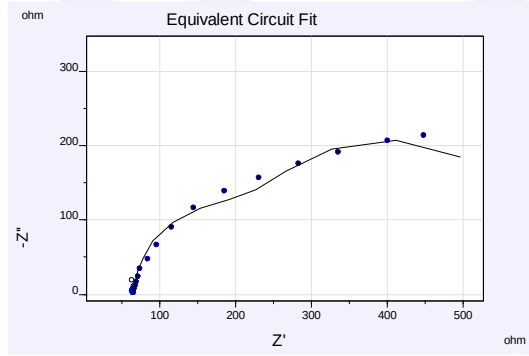


EG5/5 mM Na₂SO₄ çözeltisinde – karanlıkta.

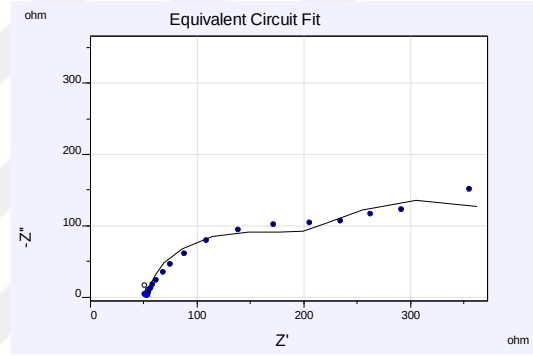


EG5/5 mM Na₂SO₄ + 0,5 mM 3-metilpiridin çözeltisinde – karanlıkta.

(a)



EG5/5 mM Na₂SO₄ çözeltisinde – UVA altında.



EG5/5 mM Na₂SO₄ + 0,5 mM 3-metilpiridin çözeltisinde – UVA altında.

(b)

Şekil 4.12 Karanlıkta (a) ve UVA ışığı altında (b) 500 mV'da "5 mM Na₂SO₄" veya "5 mM Na₂SO₄ + 0,5 mM 3-metilpiridin" çözeltisinde EG5 elektrodunun Nyquist grafikleri.

Çizelge 4.2 Deneysel empedans verilerinin fit edilmesiyle elde edilen eşdeğer devre parametre değerleri.

Elektrot / Karanlık veya UVA	Çözelti	Rs / Ω	Rct / Ω	Cdl / F	Rsc / Ω	Csc / F	Ki-kare
EG5 / karanlık	5 mM Na ₂ SO ₄	65,4	34810	$6,7 \times 10^{-5}$	34,8	$8,0 \times 10^{-5}$	$1,05 \times 10^{-3}$
	5 mM Na ₂ SO ₄ + 0,5 mM 3-metilpiridin	54,7	37830	$6,6 \times 10^{-5}$	32,2	$7,7 \times 10^{-5}$	$8,4 \times 10^{-4}$
EG5 / UVA	5 mM Na ₂ SO ₄	66,2	386	$26,5 \times 10^{-5}$	157	$6,0 \times 10^{-5}$	$2,68 \times 10^{-3}$
	5 mM Na ₂ SO ₄ + 0,5 mM 3-metilpiridin	55,3	251	$47,1 \times 10^{-5}$	145	$5,3 \times 10^{-5}$	$3,74 \times 10^{-3}$
GLY1 / karanlık	5 mM Na ₂ SO ₄	64,3	14980	$4,6 \times 10^{-5}$	56,6	$3,6 \times 10^{-5}$	$5,39 \times 10^{-3}$
	5 mM Na ₂ SO ₄ + 0,5 mM 3-metilpiridin	56,4	23600	$46,6 \times 10^{-5}$	43,9	$4,0 \times 10^{-5}$	$2,85 \times 10^{-3}$
GLY1 / UVA	5 mM Na ₂ SO ₄	63,6	267	$45,3 \times 10^{-5}$	108	$3,5 \times 10^{-5}$	$6,08 \times 10^{-3}$
	5 mM Na ₂ SO ₄ + 0,5 mM 3-metilpiridin	57,2	280	$44,5 \times 10^{-5}$	122	$3,7 \times 10^{-5}$	$6,77 \times 10^{-3}$
Aq2 / karanlık	5 mM Na ₂ SO ₄	64,2	46730	$6,4 \times 10^{-5}$	32,8	$8,1 \times 10^{-5}$	$6,01 \times 10^{-4}$
	5 mM Na ₂ SO ₄ + 0,5 mM 3-metilpiridin	53,3	53060	$6,3 \times 10^{-5}$	29,3	$7,6 \times 10^{-5}$	$7,01 \times 10^{-4}$
Aq2 / UVA	5 mM Na ₂ SO ₄	63,9	1237	$9,0 \times 10^{-5}$	61,3	$8,8 \times 10^{-5}$	$2,50 \times 10^{-3}$
	5 mM Na ₂ SO ₄ + 0,5 mM 3-metilpiridin	53,9	1492	$8,1 \times 10^{-5}$	49,8	$8,8 \times 10^{-5}$	$2,88 \times 10^{-3}$

Rs (çözelti direnci), Rct (yük aktarım direnci), Cdl (çift katman kapasitansı), Rsc (boşluk yükü katmanı direnci), Csc (boşluk yükü katmanı kapasitansı).

4.1.2 Aktivite Sonuçları

Çizelge 4.3-4.7, su, GLY ve EG ortamlarında hazırlanan nanotüp yapıları Ti/TiO₂ elektrotlarıyla gerçekleştirilen fotoelektrokatalitik deney sonuçlarını göstermektedir. Kinetik değerler, ürün seçiciliği, substrat dönüşümü (1 ve 3 saat için) ve 3 saat deney süresi sonundaki pH değerleri verilmiştir. FEK sisteminde 3-metilpiridin sırasıyla 3-piridinmetanol, 3-piridinmetanol ve B₃ vitaminine yükseltgenir (Çetinkaya vd. 2023). Reaksiyon sırasında substrat ve aromatik ürünler aynı zamanda aromatik halkanın kırılması ve daha sonra kolayca CO₂'e yükseltgenmesi yoluyla seçici olmayan bir şekilde yükseltgenebilir. Başlangıç reaksiyon hızı ($-r_0$) ve birinci dereceden reaksiyon hızı (k) sabiti değerleri genellikle FEK reaksiyonlarının birbirleriyle ilişkilidir. Ayrıca reaksiyon sonunda pH'ın düşmesi üretilen B₃ vitamini (bir organik asit) miktarıyla da ilişkilidir.

Çizelge 4.3, farklı HF derişimlerdeki sulu çözeltilerde hazırlanan Ti/TiO₂ elektrotları kullanılarak 3-metilpiridin karşılık gelen karbonil bileşiklerine yükseltgenmesine ilişkin FEK deney sonuçlarını göstermektedir. Genel olarak tüm elektrotlar düşük FEK aktivitesi (%13'e kadar dönüşüm) ve düşük ürün seçiciliği göstermiştir. Aq2-20V-6sa

elektrodu, ürün seçiciliği ve dönüşüm açısından Aq1-20V-2sa elektroduna göre daha iyi performans göstermiştir. Her iki elektrot da 150 mM HF'de ancak farklı sürelerde (6'ya karşı 2 saat) üretilmiştir. Uzun hazırlık süresi, daha iyi performans gösterebilen uzun bir nanotüp yapısına olanak tanımıştır. Öte yandan, Aq3-20V-2sa (400 mM HF'de hazırlanmıştır) nanotüp yapılı değildir ve karbonil molekülleri için seçiciliği yoktur, yalnızca CO₂'e tam mineralizasyon sağlar. Bu sonuçlar, düzenli nanotüp yapıların, düzensiz yapılara göre daha fazla ürün seçiciliği sağladığını göstermektedir. Bu yüzden Aq3-20V-2sa elektrodunun CO₂ seçiciliği yaklaşık %81 ile en yüksek değerdedir.

Çizelge 4.3 Sulu ortamda hazırlanan nanoyapılı Ti/TiO₂ elektrotlar kullanılarak UVA ışığı altında pH 7'de 3-metilpiridinin (0,5 mM) FEK yükseltgenmesine ait deney sonuçları. [Na₂SO₄]: 5 mM, Gerilim: 0,5 V.

Elektrot	H ₂ O/HF	-r ₀ x10 ³	kx10 ³	^a S ₃ -		^b S ₃ -		^c S _{B3} vitamini		X _{1sa}	X _{3sa}	^d SCO ₂ /6	^e pH
	(v/w)	(mM sa ⁻¹)	(sa ⁻¹)	Piridinmetanol		Piridinmetanal				(%)	(%)	(%)	
				X _{1sa}	X _{3sa}	X _{1sa}	X _{3sa}	X _{1sa}	X _{3sa}				
				(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)				
Aq1-20V-2sa	100/0,3	30,5	28,2	2	3	3	5	1	1	4	11	63	6,73
Aq2-20V-6sa	100/0,3	23,7	47,8	4	4	11	9	5	4	5	13	68	6,60
Aq3-20V-2sa	100/0,8	28,4	32,2	0	0	2	2	0	1	4	10	80,7	6,71

-r₀: başlangıç reaksiyon hızı, k: birinci dereceden tepkime hız sabiti. ^aS₃-Piridinmetanol, ^bS₃-Piridinmetanal ve ^cS_{B3} vitamini: 1 saat (X_{1sa}) ve 3 saat (X_{3sa}) reaksiyon sonundaki dönüşüm için 3-piridinmetanol, 3-piridinmetanal ve B₃ vitamini seçiciliği. X_{1sa} ve X_{3sa}: sırasıyla 1 ve 3 saat reaksiyon süresi için dönüşüm değerleri. ^dS_{CO2/6} seçiciliği stokiyometrik normalizasyon için 6'ya bölünmüş ve 3 saatlik reaksiyon süresinden (X_{3sa}) sonra değerlendirilmiştir. ^epH: deney sonundaki çözelti pH değeri.

Çizelge 4.4, farklı koşullarda gliserol ortamında hazırlanan Ti/TiO₂ elektrotları ile 3-metilpiridinin FEK yükseltgenme sonuçlarını göstermektedir. GLY3-30V-1sa dışındaki tüm elektrotlar, Aq elektrotlarına kıyasla seçicilik ve reaksiyon hızı dikkate alındığında daha iyi performans göstermiştir. Tüm elektrotların ürün seçicilik değerleri birbirine benzerdir; %5 3-piridinmetanol, %10 3-piridinmetanal ve yaklaşık %8 B₃ vitamini ve yaklaşık %45 CO₂ seçiciliği. Öte yandan aktivite sonuçları çok farklıdır: GLY1, GLY2 ve GLY5 diğer elektrotlara göre daha iyi performans göstermiştir. GLY1'de nanotüplerin iyi sıralanmış olması, iç yarıçapının büyük olması ve duvar kalınlığının ince olması nedeniyle en yüksek aktiviteyi (k: 0,116 sa⁻¹) göstermiştir. Ek olarak, elektrotların aktivitesinin, elektrotların TiO₂ XRD pik alanlarıyla ilişkili olduğu ve bunların da Ti katmanı üzerindeki nanoyapı uzunluğuyla ilişkili olduğu fark edilmiştir (Özcan vd. 2017). Bu sonuç, nanotüp morfolojisinin ve Ti yüzeyindeki miktarının FEK performansının temel parametreleri olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.4 Gliserol (GLY) çözeltisinde hazırlanan nanoyapılı Ti/TiO₂ elektrotlar kullanılarak UVA ışığı altında pH 7'de 3-metilpiridin (0,5 mM) FEK yükseltgenmesine ait deney sonuçları. [Na₂SO₄]: 5 mM, Gerilim: 0,5 V.

Elektrot	GLY/H ₂ O/NH ₄ F (v/v/w)	-r ₀ x10 ³ (mM sa ⁻¹)	kx10 ³ (sa ⁻¹)	^a S ₃ -		^b S ₃ -		^c S _{B3} vitamini		X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)	^d S _{CO2/6} (%)	^e pH
				Piridinmetanol		Piridinmetanal							
				X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)	X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)	X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)				
GLY1- 20V-6sa	50/50/0,24	92,4	116	4	4	11	10	9	8	14	29	44	6,31
GLY2- 20V-3sa	50/50/0,24	74,8	92,5	3	4	11	10	9	9	13	25	50	6,35
GLY3- 30V-1sa	90/10/0,25	39,5	51,4	4	5	12	10	11	6	6	14	69	6,55
GLY4- 30V-3sa	90/10/0,25	74,5	74,2	4	5	12	10	9	7	10	21	45	6,42
GLY5- 32V-3sa	98/2/0,3	88,1	101	4	5	12	11	9	8	13	27	45	6,34

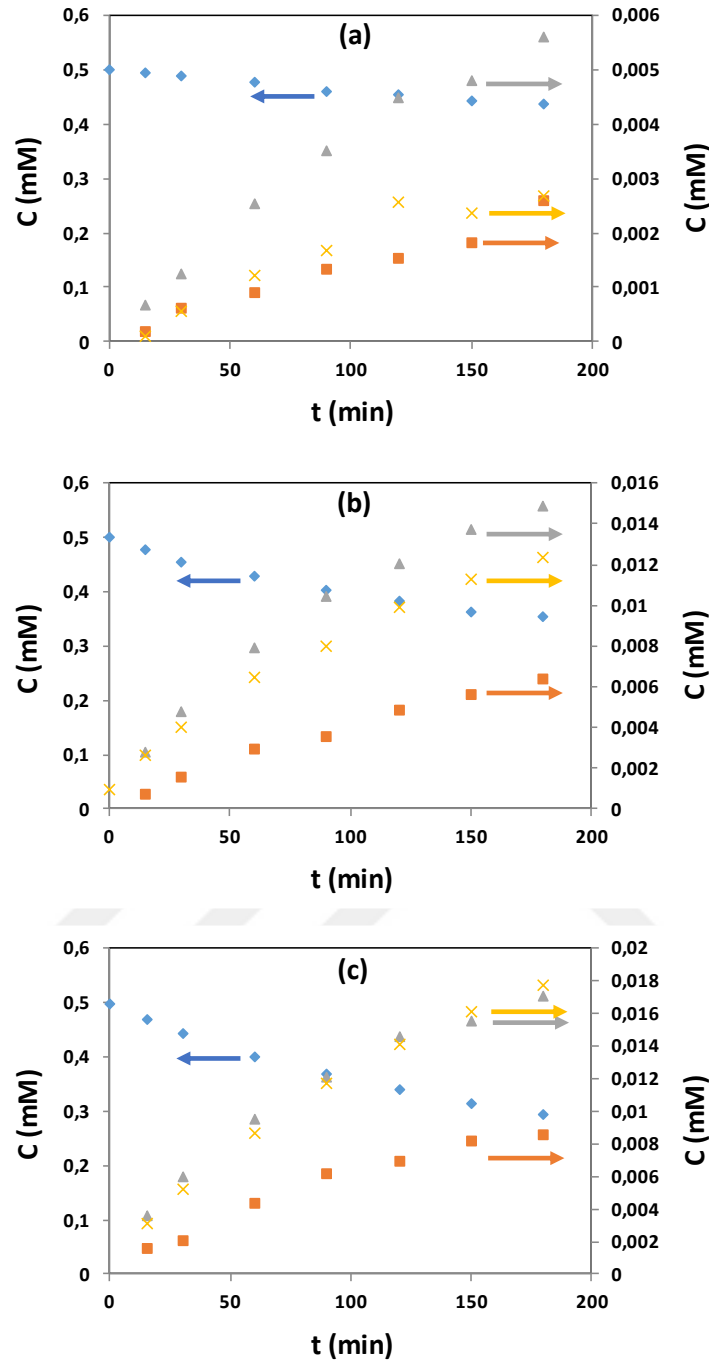
-r₀: başlangıç reaksiyon hızı, k: birinci dereceden tepkime hız sabiti. ^aS₃-Piridinmetanol, ^bS₃-Piridinmetanal ve ^cS_{B3} vitamini: 1 saat (X_{1sa}) ve 3 saat (X_{3sa}) reaksiyon sonundaki dönüşüm için 3-piridinmetanol, 3-piridinmetanal ve B₃ vitamini seçiciliği. X_{1sa} ve X_{3sa}: sırasıyla 1 ve 3 saat reaksiyon süresi için dönüşüm değerleri. ^dS_{CO2/6} seçiciliği stokiyometrik normalizasyon için 6'ya bölünmüş ve 3 saatlik reaksiyon süresinden (X_{3sa}) sonra değerlendirilmiştir. ^epH: deney sonundaki çözelti pH değeri.

Çizelge 4.5, farklı koşullarda etilen glikol ortamında hazırlanan Ti/TiO₂ elektrotlarıyla 3-metilpiridin FEK yükseltgenme deney sonuçlarını göstermektedir. İlginç bir şekilde tüm EG elektrotlarının ürün seçicilik değerleri GLY elektrotlarına benzerdir. Ancak EG elektrotları GLY ve sulu ortamda hazırlanan elektrotlardan daha iyi aktivite değerleri göstermiştir. Ayrıca EG4-EG6 elektrotları, EG1-EG3'ten daha iyi FEK aktivitesine sahiptir. EG4-EG6 elektrotlarının hazırlanmasındaki düşük su içeriği, FEK aktivitesinde önemli bir rol oynayabilir. EG5, muhtemelen aktif yüzey alanını artıran nanotel/nanotüp yapısından dolayı en iyi reaksiyon aktivitesini göstermiştir (k: 0,175 sa⁻¹). Şekil 4.13, Aq2, GLY1 ve EG5 elektrotları kullanılarak zamana karşı UVA ışığı altında 3 metilpiridin sudaki ürünlere fotoelektrokatalitik yükseltgenmesini göstermektedir. Zamanla 3-metilpiridin derişimi azalırken, 3-piridinmetanol, 3-piridinmetanal ve B₃ vitamini miktarları artmıştır. En iyi substrat dönüşümü ve ürün verimi EG5 elektroduyla elde edilmiştir.

Çizelge 4.5 Etilen glikol (EG) çözeltisinde hazırlanan nanoyapılı Ti/TiO₂ elektrotlarla UVA ışığı altında pH 7'de 3-metilpiridinin (0,5 mM) FEK yükseltgenmesine ait deney sonuçları. [Na₂SO₄]: 5 mM, Gerilim: 0,5 V.

Elektrot	EG/H ₂ O/ NH ₄ F (v/v/w)	-r ₀ ×10 ³ (mM sa ⁻¹)	k×10 ³ (sa ⁻¹)	^a S ₃ -Piridinmetanol		^b S ₃ -Piridinmetanal		^c S _{B3} vitamini		X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)	^d S _{CO2/6} (%)	^e pH
				X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)	X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)	X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)				
EG1- 30V-1sa	85/15/0,69	92,7	118	4	5	12	11	10	8	14	30	42	6,31
EG2- 32V-3sa	90/10/0,3	89,6	116	5	5	13	11	10	8	14	30	29	6,29
EG3- 32V-3sa	96/4/0,3	91,7	127	4	5	12	10	10	9	16	33	46	6,30
EG4- 32V-3sa	98/2/0,3	103	149	4	5	11	10	10	9	17	37	39	6,16
EG5- 36V-3sa	98/2/0,3	114	175	4	4	10	8	9	9	20	41	47	6,11
EG6- 40V-3sa	98/2/0,3	99,5	144	4	5	11	9	8	8	17	36	39	6,20

-r₀: başlangıç reaksiyon hızı, k: birinci dereceden tepkime hız sabiti. ^aS₃-Piridinmetanol, ^bS₃-Piridinmetanal ve ^cS_{B3} vitamini: 1 saat (X_{1sa}) ve 3 saat (X_{3sa}) reaksiyon sonundaki dönüşüm için 3-piridinmetanol, 3-piridinmetanal ve B₃ vitamini seçiciliği. X_{1sa} ve X_{3sa}: sırasıyla 1 ve 3 saat reaksiyon süresi için dönüşüm değerleri. ^dS_{CO2/6} seçiciliği stokiyometrik normalizasyon için 6'ya bölünmüş ve 3 saatlik reaksiyon süresinden (X_{3sa}) sonra değerlendirilmiştir. ^epH: deney sonundaki çözelti pH değeri.



Şekil 4.13 Zamana karşı UVA ile suda 3-piridinmetanol (■), 3-piridinmetanal (▲) ve B₃ vitaminine (×) fotoelektrokatalitik 3-metilpiridin (♦) yükseltgenmesi için Aq2 (a), GLY1 (b) ve EG5 (c) ile gerçekleştirilen deneyleri temsil etmektedir. Substrat derişimleri sol, ürün derişimleri ise sağ ekseninde verilmiştir.

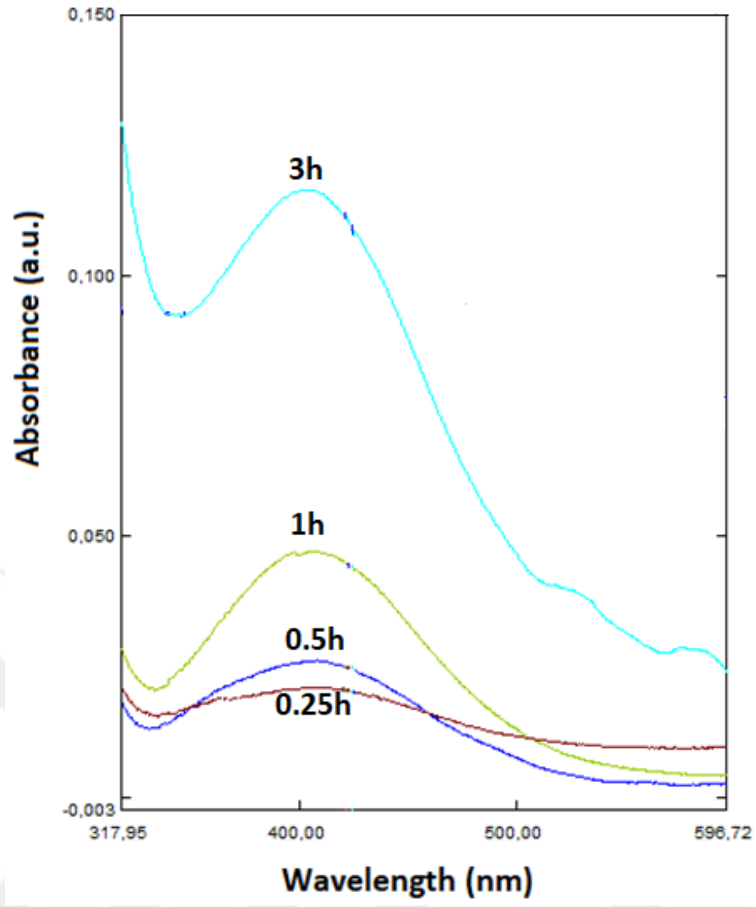
Çizelge 4.6, EG5-36V-3sa elektrodu ile 3-metilpiridin'in elektrokatalitik (ışık yok), fotolitik (elektrotsuz), fotokatalitik (gerilim yok) ve FEK deney sonuçlarını göstermektedir. İlginç bir şekilde EK veya fotolitik işlemlerle herhangi bir karbonil ürünü elde edilmemiştir; ancak substratın CO₂'e dönüşümü sırasıyla %8 ve %12'dir.

Aksine, FK ve FEK çalışmalarında elektrodun katalizör olarak kullanılmasıyla ürünlere karşı yüksek aktivite ve orta düzeyde ürün seçiciliği elde edilmiştir. Bu sonuçlar EK ve fotolitik proseslerin reaksiyon mekanizmalarının FK ve FEK reaksiyonlarından farklı olduğunu ve seçici yükseltgenme için FK veya FEK tekniklerinin kullanılmasının yararlı olduğunu göstermektedir. FEK, FK, EK ve fotolitik deneyler sırasında 3-metilpiridin varlığında üretilen H₂O₂ miktarı belirlenmiştir (bkz. Şekil 4.14 ve 4.15). FEK ve FK deneylerinde ışın ile muamele süresi arttıkça H₂O₂ derişimleri artmış ve üç saat sonra sırasıyla 172 ve 13 µM'lık H₂O₂ derişimi bulunmuştur. Aksine, EK ve fotolitik deneylerden sonra ihmal edilebilir düzeyde H₂O₂ miktarı elde edilmiştir. Bu sonuçlar, EK ve fotolitik deneylerin yükseltgenme mekanizmasının, H₂O₂ oluşumunda önemli bir rol oynayan FK ve FEK deneylerinden farklı olduğunu bir kez daha göstermektedir. Ancak, incelenen proseslerin karmaşıklığı ve tercihen üç kısmi yükseltgenme ürününün oluştuğu göz önüne alındığında, reaksiyon mekanizmasının ayrıntılı bir açıklaması kolay değildir ve belki de başlı başına bir çalışmayı gerektirmektedir.

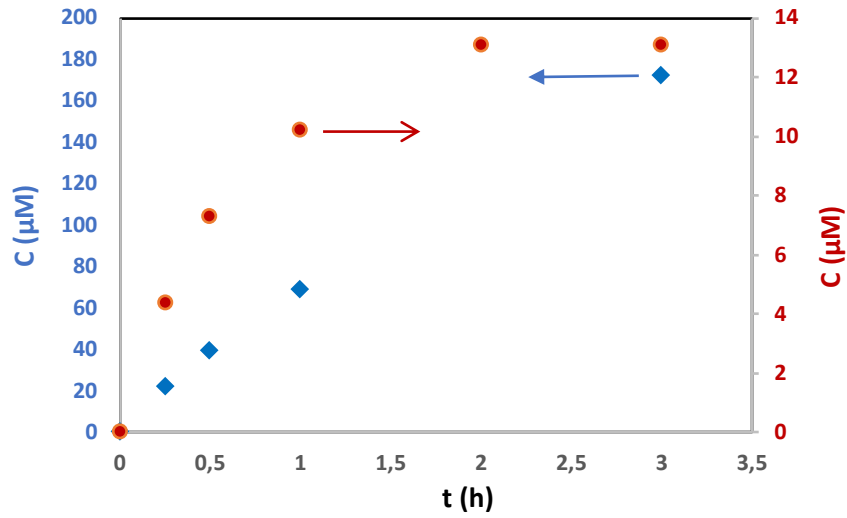
Çizelge 4.6 EG5-36V-3sa elektrudu kullanılarak UVA ışığı altında pH 7'de 3-metilpiridin (0,5 mM) FEK yükseltgenmesine ait deney sonuçları. [Na₂SO₄]: 5 mM, Gerilim (sadece EK ve FEK için): 0,5 V.

	Işık kaynağı	Gerilim (V)	-r ₀ x10 ³ (mM sa ⁻¹)	kx10 ³ (sa ⁻¹)	^a S ₃ -Piridinmetanol		^b S ₃ -Piridinmetanal		^c S _{B3} vitamini		X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)	^d S _{CO2} /6 (%)	^e pH
					X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)	X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)	X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)				
FK (Gerilim yok)	UVA	-	76,4	139	1	1	9	9	7	7	13	34	26	6,72
EK (Işık yok)	-	0,5	23,0	25,1			ürün oluşmadı				3	8	56	7
FEK	UVA	0,5	114	175	4	4	10	8	9	9	20	41	47	6,11
Homojen (Elektrot yok)	UV	-					ürün oluşmadı				4	12	100	7

-r₀: başlangıç reaksiyon hızı, k: birinci dereceden tepkime hız sabiti. ^aS₃-Piridinmetanol, ^bS₃-Piridinmetanal ve ^cS_{B3} vitamini: 1 saat (X_{1sa}) ve 3 saat (X_{3sa}) reaksiyon sonundaki dönüşüm için 3-piridinmetanol, 3-piridinmetanal ve B₃ vitamini seçiciliği. X_{1sa} ve X_{3sa}: sırasıyla 1 ve 3 saat reaksiyon süresi için dönüşüm değerleri. ^dS_{CO2}/6 seçiciliği stokiyometrik normalizasyon için 6'ya bölünmüş ve 3 saatlik reaksiyon süresinden (X_{3sa}) sonra değerlendirilmiştir. ^epH: deney sonundaki çözelti pH değeri.



Şekil 4.14 EG5 elektroduyla 3-metilpiridinin FEK yükseltgenmesi sırasında oluşan H_2O_2 ile $TiOSO_4$ arasında oluşan kompleksin absorpsiyon spektrumları.



Şekil 4.15 UVA ışığı altında 3-metilpiridinin FEK (♦) veya FK (●) yükseltgenmesi sırasında oluşan H_2O_2 derişiminin zamana karşı grafiğı. FK olanların H_2O_2 değerleri sağ ekseninde verilmiştir.

Çizelge 4.7, farklı substratlar üzerindeki ışık kaynağı etkisini göstermek için 3-piridinmetanol, 3-piridinmetanal ve B₃ vitamininden başlayarak FEK deneyleri yapılmıştır. 3-metilpiridinin birinci, ikinci ve üçüncü yükseltgenme ürünleri sırasıyla 3-piridinmetanol, 3-piridinmetanal ve B₃ vitaminidir (bkz. Şema 4.1). 3-piridinmetanolden başlayarak, başlangıç molekülünün 3-metilpiridin olduğu duruma kıyasla 3 saatlik FEK reaksiyonundan sonra çok daha yüksek miktarlarda 3-piridinmetanal (%45) ve B₃ vitamini (%23) elde edilmiştir. Ayrıca, 3-piridinmetanalden başlayarak, reaksiyon için sadece bir yükseltgenme adımı gerektiğinden, 3 saatlik FEK reaksiyonundan sonra %49'luk dönüşüm değerleri ve B₃ vitaminine karşı %69'luk seçicilik elde edilmiştir. CO₂'e karşı en yüksek seçicilik (%61) B₃ vitamininin FEK sürecinde meydana gelmiştir, bunun nedeni muhtemelen B₃ vitaminin halka kırılmasıyla kolayca CO₂'e dönüşmesindendir. Dikkat edilmesi gereken bir diğer husus, sudaki 3-metilpiridin FEK yükseltgenmesinin 3-piridinmetanal ve B₃ vitaminine karşı düşük seçicilik değerleri sağlaması nedeniyle, bu ürünlerin 3-piridinmetanol veya 3-piridinmetanalden başlayarak yükseltgenmeyle verimli bir şekilde sentezlenebilmesidir.

Çizelge 4.7 EG5-36V-3sa elektrudu kullanılarak farklı substratların (0,5 mM) UVA ışığı altında pH 7'de FEK yükseltgenmesinin deney sonuçları. [Na₂SO₄]: 5 mM, Gerilim: 0,5 V.

Substrat	-r ₀ x10 ³ (mM sa ⁻¹)	kx10 ³ (sa ⁻¹)	^a S ₃ -Piridinmetanol		^b S ₃ -Piridinmetanal		^c S _{B3} vitamini		X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)	^d S _{CO2/6} (%)	^e pH
			X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)	X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)	X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)				
3-Metilpiridin	114	175	4	4	10	8	9	9	20	41	47	6,11
3-Piridinmetanol	160	208			50	45	17	23	25	48	14,5	5,90
3-Piridinmetanal	92,3	221					82	69	19	49	25,7	4,87
*B ₃ vitamini	47,2	77,2							8	20	60,5	4,57

*Çözelti başlangıç pH'ı ayarlanmamış ve B₃ vitamininin organik asit olması nedeniyle pH 4,72 olarak ölçülmüştür.

-r₀: başlangıç reaksiyon hızı, k: birinci dereceden tepkime hız sabiti. ^aS₃-Piridinmetanol, ^bS₃-Piridinmetanal ve ^cS_{B3} vitamini: 1 saat (X_{1sa}) ve 3 saat (X_{3sa}) reaksiyon sonundaki dönüşüm için 3-piridinmetanol, 3-piridinmetanal ve B₃ vitamini seçiciliği. X_{1sa} ve X_{3sa}: sırasıyla 1 ve 3 saat reaksiyon süresi için dönüşüm değerleri. ^dS_{CO2/6} seçiciliği stokiyometrik normalizasyon için 6'ya bölünmüş ve 3 saatlik reaksiyon süresinden (X_{3sa}) sonra değerlendirilmiştir. ^epH: deney sonundaki çözelti pH değeri.

4.2 3-Metilpiridin'in WO₃ Biriktirilmiş Nanotüp Yapılı TiO₂ ile B₃ Vitaminine Seçici Fotoelektrokatalitik Yükseltgenmesi

Tez çalışmasının bu kısmı kimyanın prestijli dergilerinden Chemical Communications dergisinde yayınlanmıştır (Çetinkaya vd. 2023).

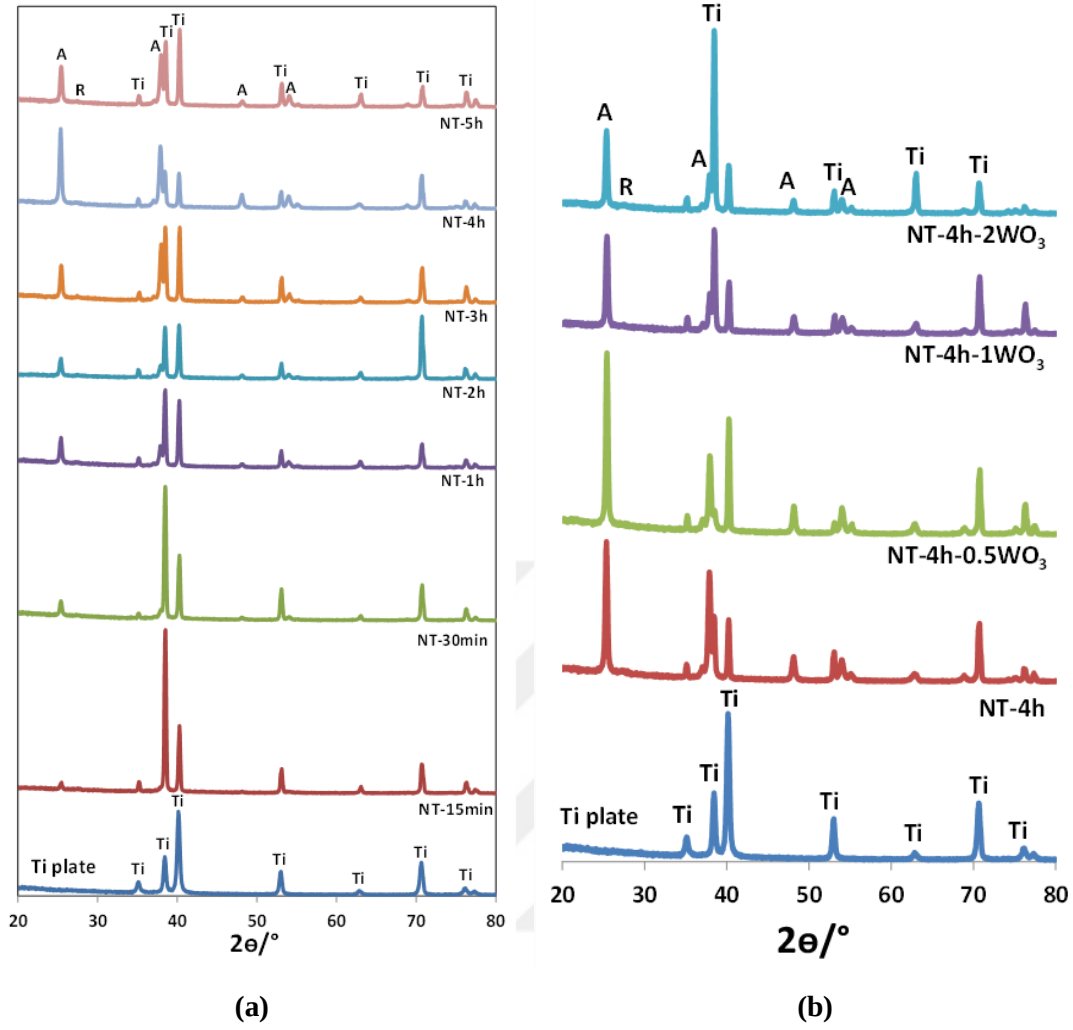
4.2.1 Karakterizasyon Sonuçları

Şekil 4.16(a), levha elektrotların X-ışını kırınımı (XRD) sonuçlarını göstermektedir. Levhaların üzerindeki tüm TiO₂ katalizörler esas olarak anataz fazındadır ve eser miktarda rutil fazı da içermektedir. TiO₂ yapıları Ti levhaların üzerinde bulunduğundan, tüm XRD desenleri aynı zamanda metalik pikleri de içerir. Nanotüp üretmek için gerekli anodik yükseltgenme süresinin artmasıyla, XRD pik şiddetleri de genel olarak artmıştır. 4 saatlik anodik yükseltgemenin sonrasından sonra, muhtemelen kullanılan uzun anodik oksidasyon süresi nedeniyle, elektrot yüzeyinde kırılmalar ve düzensiz yapılar oluşmuştur. Bu nedenle de NT-5sa'nın XRD pik şiddetleri NT-4sa'ya kıyasla azalmıştır. Çizelge 4.8, XRD analizleri için değerlendirilen TiO₂ fazlarının ve Ti metalinin pik alanı değerlerini göstermektedir.

Elektrotlar eser miktarlarda rutil içerdiği için, rutil fazının ortalama birincil parçacık boyutlarını belirlemek mümkün olmamıştır. WO₃ biriktirilmiş Ti/TiO₂ örneklerinin XRD ölçümleri Şekil 4.16(b)'de verilmiştir. Şekil 4.16(b) incelendiğinde, hem TiO₂ hem de metalik titanyuma kıyasla eser miktarda WO₃ olduğu için, WO₃'e ait herhangi bir XRD piki tespit edilememiştir.

Çizelge 4.8 Ti levhaları üzerindeki TiO₂'in kristal fazları, fazların pik alanları ve birincil parçacık boyutları ve nanotüplerin ortalama iç çapı ve duvar kalınlıkları. NT: nanotüp. A: Anataz; R: Rutil.

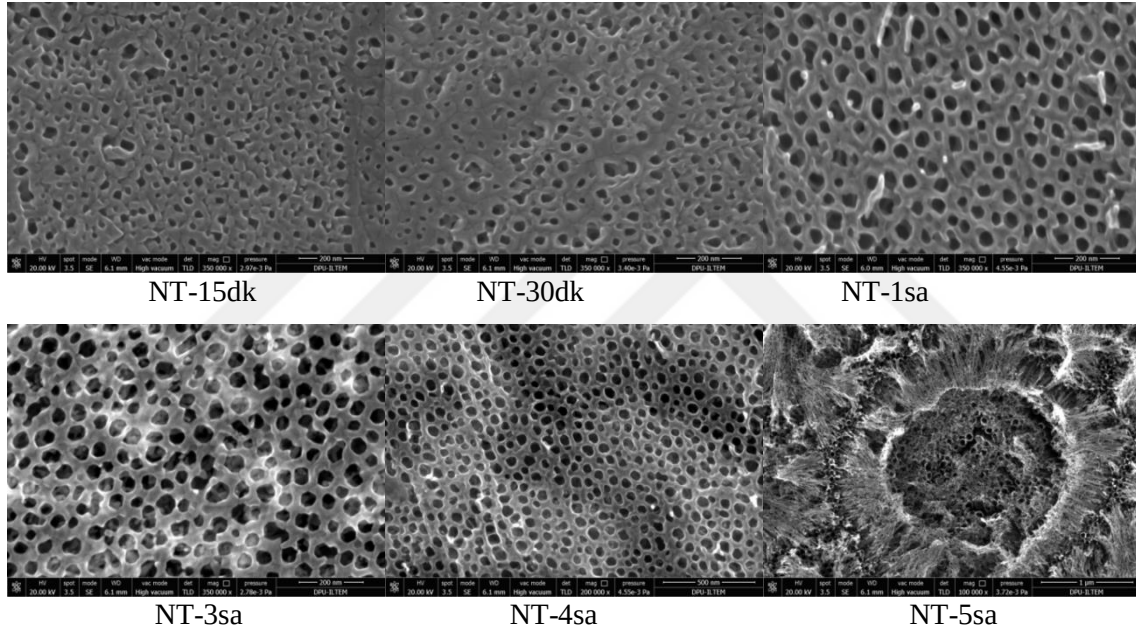
Elektrot	Kristal faz	Anataz pik alanı (101)	Rutil pik alanı (101)	2 Θ =40° deki Ti pik alanı	A'nın birincil parçacık boyutu (nm)	R'nin birincil parçacık boyutu (nm)	NT'nin iç çapı (nm)	NT'nin duvar kalınlığı (nm)
NT-15dk	A	100	-	1028	30,0		30	23
NT-30dk	A + eser R	278	11,5	1068	27,3	25,4	35	20
NT-1sa	A + eser R	486	33,0	1043	27,9	21,8	40	15
NT-2sa	A + eser R	331	9,2	870	28,2	30,6	50	15
NT-3sa	A + eser R	613	23,3	1115	27,5	51,8	50	14
NT-4sa	A + eser R	1520	22,0	500	27,5	22,3	50	14
NT-5sa	A + eser R	698	20,9	1200	27,3	36,5	50	10



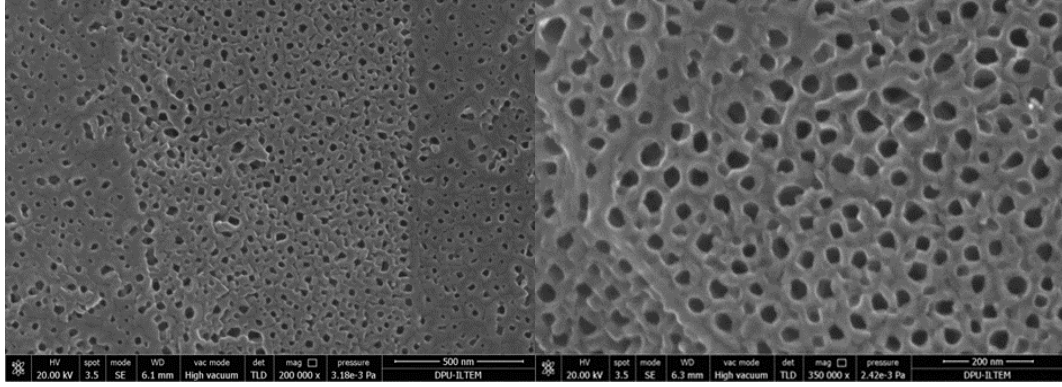
Şekil 4.16 (a) Ti levhalar ve farklı zamanlarda (15 dakikadan 5 saate kadar) anodik yükseltgeme yöntemiyle Ti levhalar üzerinde elde edilen nanotüp yapılı TiO_2 'lerin XRD kırınimleri. A: anataz, R: rutil, Ti: metalik titanyum. (b) Ti anotları üzerinde WO_3 biriktirilmiş nanotüp yapılı TiO_2 'lerin XRD kırınimleri. A: anataz, R: rutil, Ti: metalik titanyum.

Ti yüzeyindeki TiO_2 nanoparçacıkları, Şekil 4.17'de görüldüğü gibi nanotüp yapısındadır. Nanotüp hazırlamak için uygulanan anodik yükseltgeme süresinin (15 dakikadan 5 saate) artmasıyla nanotübün iç çapı artmakta (30 nm'den 50 nm'ye) ve tüp duvar kalınlığı azalmaktadır (23 nm'den 10 nm'ye). Ayrıca anodik yükseltgeme süresinin artması ile (özellikle 3 saatten daha fazla süreyle elde edilenlerin) elektrotların üretimi sırasında çözeltinin karıştırılması için kullanılan manyetik balığa yakın olan aşağıdaki kısımlarda elde edilen nanotüplerin uç kısımlarında kırılmalar meydana gelmektedir. Bu kırılma, Şekil 4.18'de (NT-4sa-1 WO_3 -500 (alt taraf)) açıkça görülmektedir. Şekil 4.18'deki görüntülerde soldaki SEM görüntüleri, levhanın manyetik balıktan uzak olan üst kısımlarda oluşan nanotüpleri gösterirken, sağdaki

görüntüler manyetik balığa yakın alt kısımlarda oluşan nanotüp yapıları TiO_2 'leri göstermektedir. Soldaki görüntülerde morfolojinin düzgün olduğu, sağdaki görüntülerde ise üst kısımlarda kırıklıkların olduğu, alt kısımlarda ise düzensiz nanotüp-nanotel yapıları görülmektedir. Ayrıca alt kısımlardaki nanotüplerin iç çapları daha geniş ve duvar kalınlıkları nispeten daha incedir. Öte yandan, NT-5sa elektrodunda, uzun süre uygulanan anodik yükseltgeme nedeniyle üst kabuk neredeyse tamamen kırıldığından TiO_2 'in düzensiz bir nanotüp/nanotel yapısında olduğu görülmektedir (Şekil 4.17 ve Şekil 4.18). Çizelge 4.8, nanotüp yapılarının ortalama iç çapı, duvar kalınlıklarını ve Scherrer denkleminde hesaplanan birincil parçacık boyutlarını gösterir.

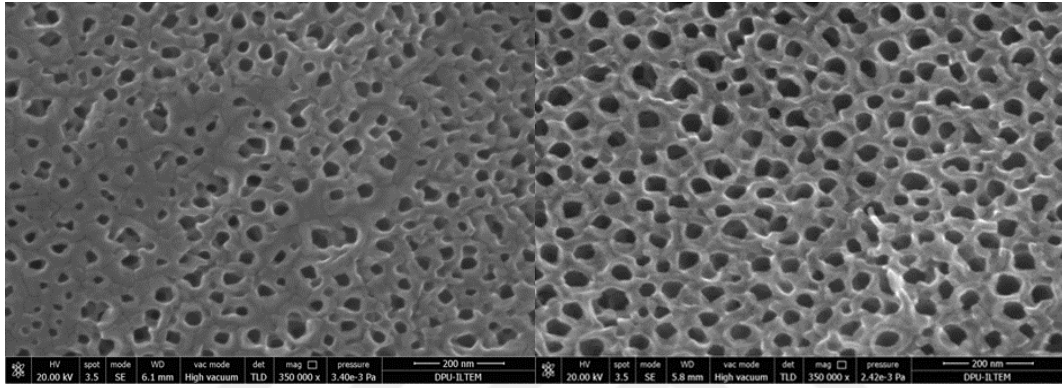


Şekil 4.17 Nanotüp yapıları Ti/TiO_2 fotoanotların SEM görüntüleri.



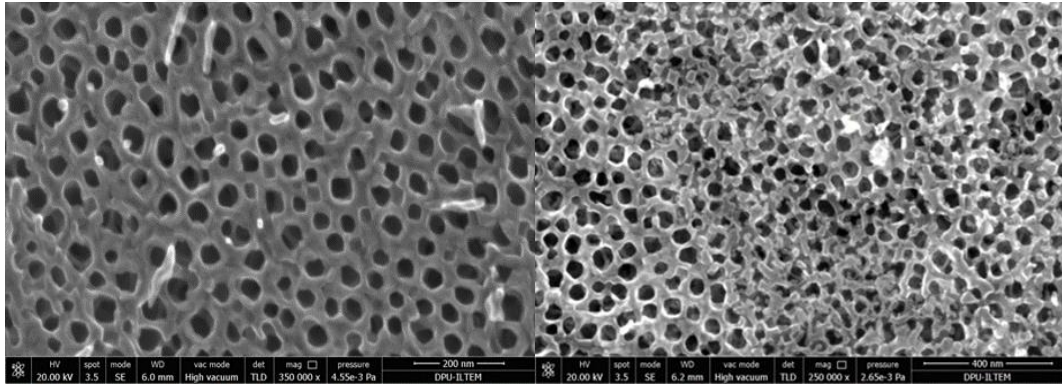
NT-15 dk-Üst taraf

NT-15 dk-Alt taraf



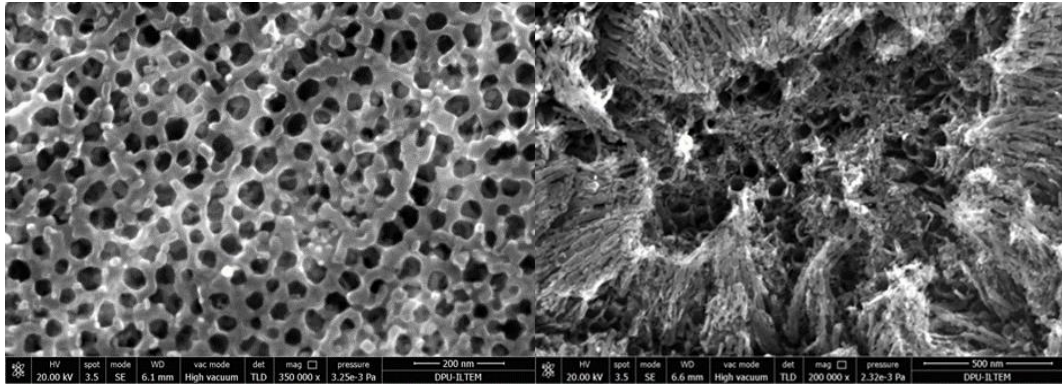
NT-30 dk-Üst taraf

NT-30 dk-Alt taraf



NT-1sa-Üst taraf

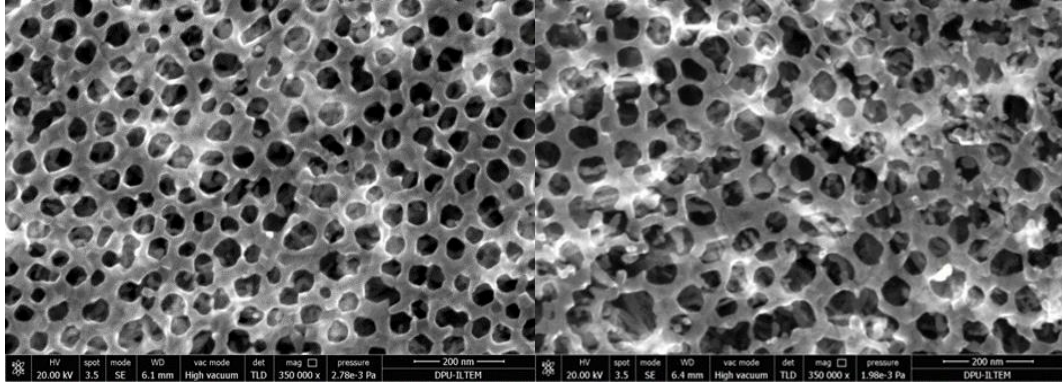
NT-1sa-Alt taraf



NT-2sa-Üst taraf

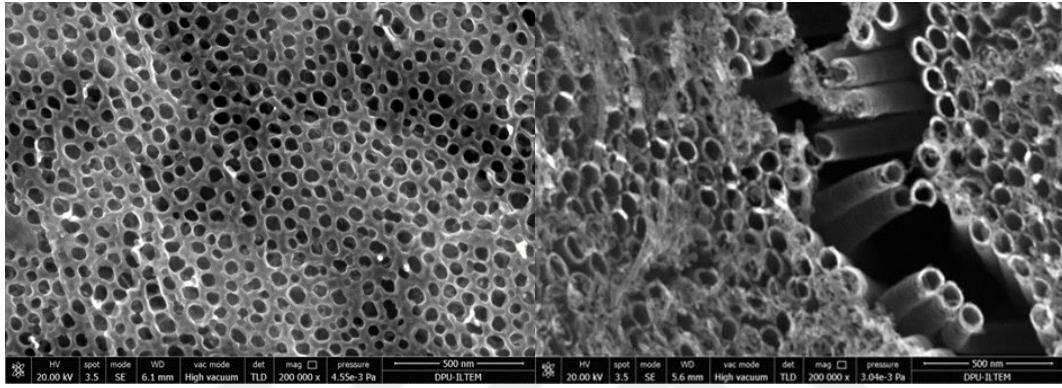
NT-2sa-Alt taraf

Şekil 4.18 Ti/TiO₂ ve WO₃ biriktirilmiş Ti/TiO₂ fotoanotların SEM görüntüleri.



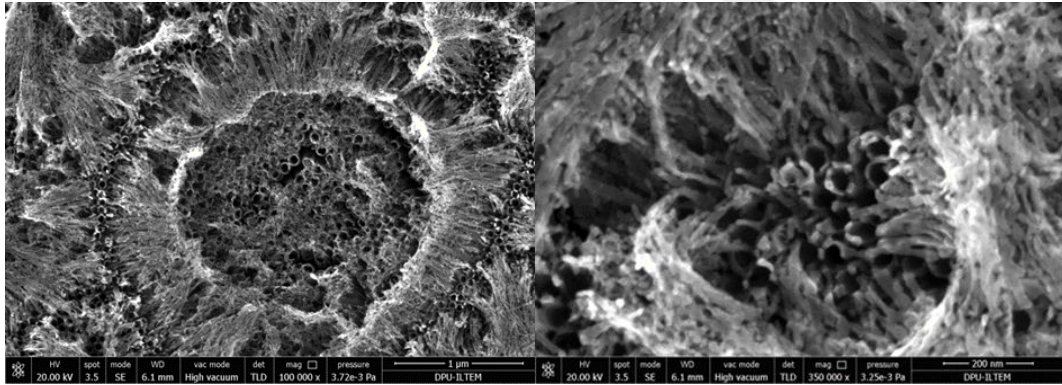
NT-3sa-Üst taraf

NT-3sa-Alt taraf



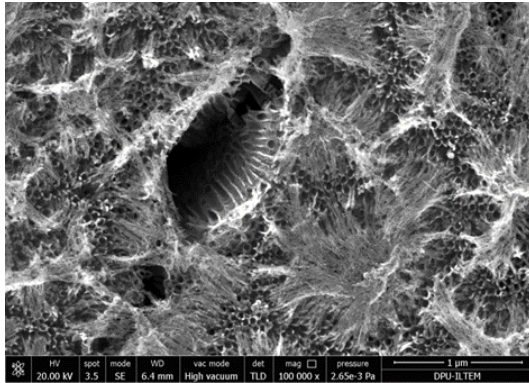
NT-4sa-Üst taraf

NT-4sa-Alt taraf



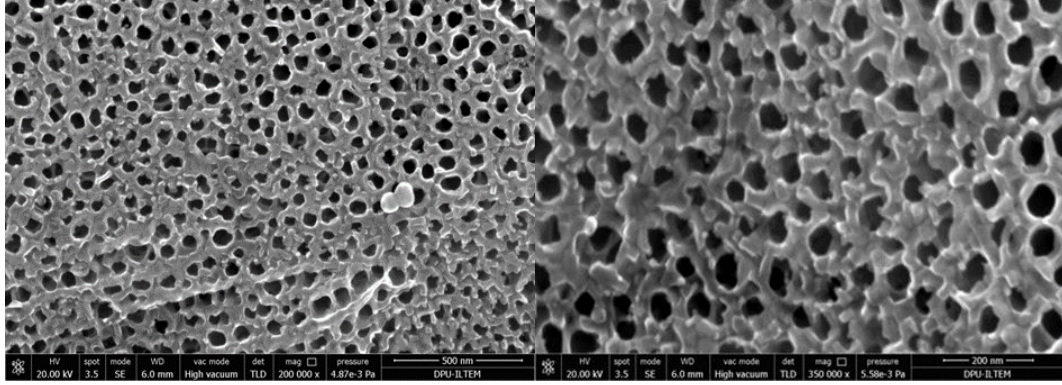
NT-5sa-Üst taraf

NT-5sa-Alt taraf



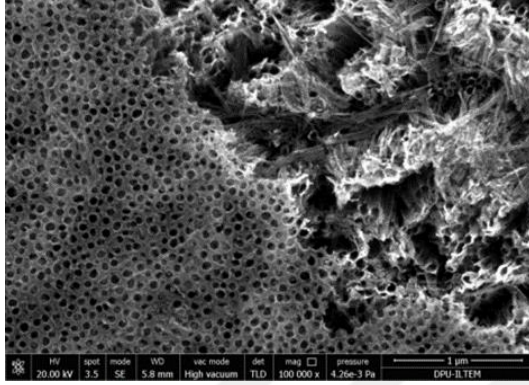
NT-5sa-Alt taraf

Şekil 4.18 (Devam) Ti/TiO₂ ve WO₃ biriktirilmiş Ti/TiO₂ fotoanotların SEM görüntüleri.



NT-4sa-1WO₃-Üst taraf

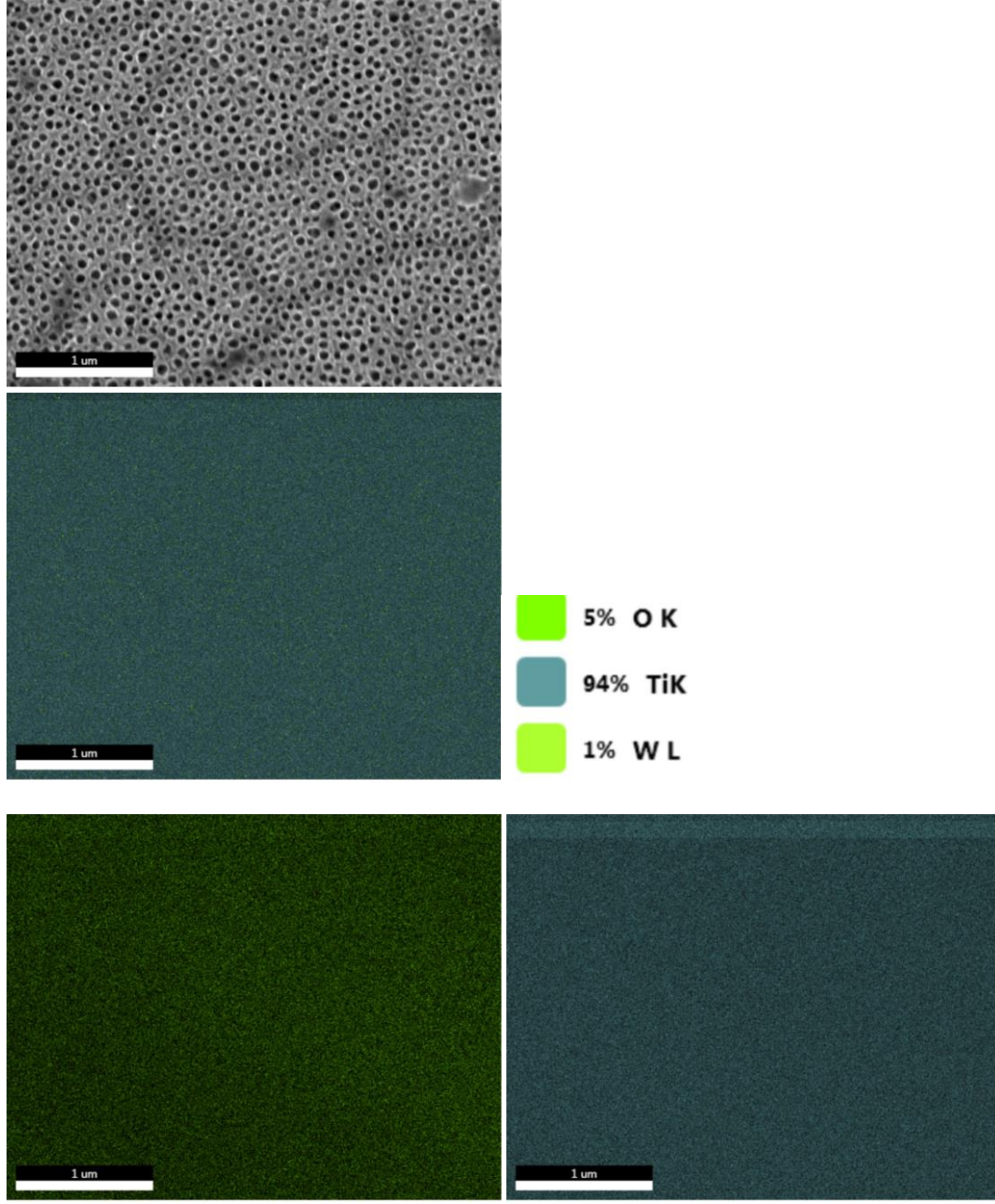
NT-4sa-1WO₃-Üst taraf



NT-4sa-1WO₃-500-Alt taraf

Şekil 4.18 (Devam) Ti/TiO₂ ve WO₃ biriktirilmiş Ti/TiO₂ fotoanotların SEM görüntüleri.

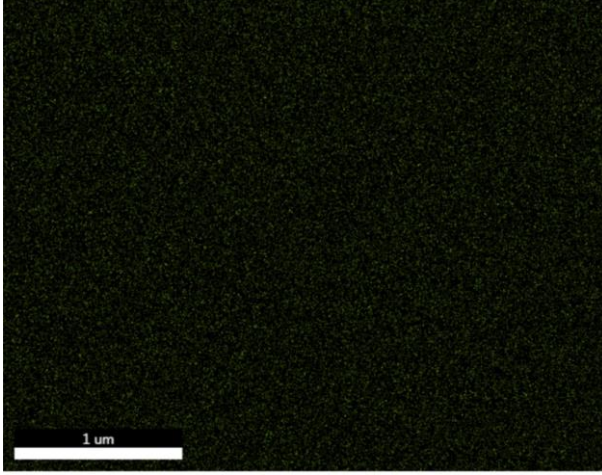
Şekil 4.19'daki SEM-EDX analizi, TiO₂ yüzeyinde W varlığını kanıtlamaktadır ve haritalama analizi, W'in levha yüzeyinde homojen bir şekilde dağıldığını göstermiştir. Ayrıca W biriktirme için kullanılan W tuzu derişiminin artmasıyla birlikte TiO₂ yüzeyindeki W miktarı da artmıştır.



O K_ROI (17)

Ti K_ROI (111)

Şekil 4.19 NT-4sa-1WO₃ elektrodunun SEM-EDX haritalama sonuçları ve elementel spektrum sonuçları.



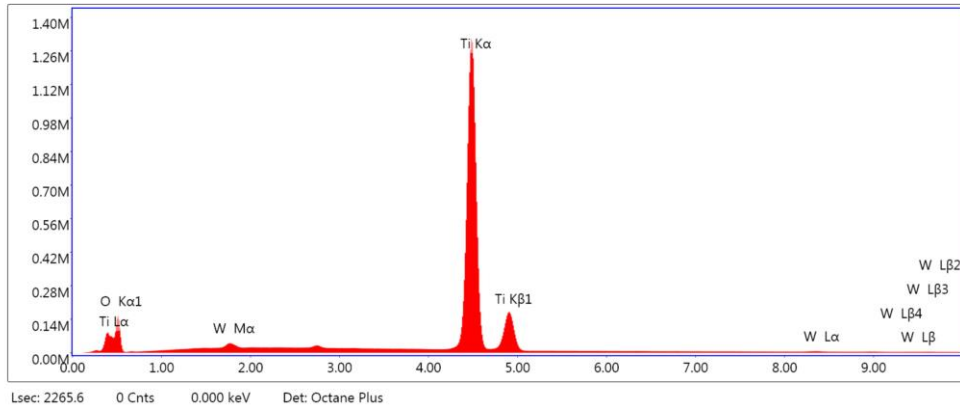
W L_ROI (8)

EDAX TEAM

Page

kV:20 Mag:100000 Takeoff: 48.2 Live Time(s): 2265.6 Amp Time(µs): 7.68 Resolution:(eV) 126.2

Sum Spectrum



eZAF Smart Quant Results

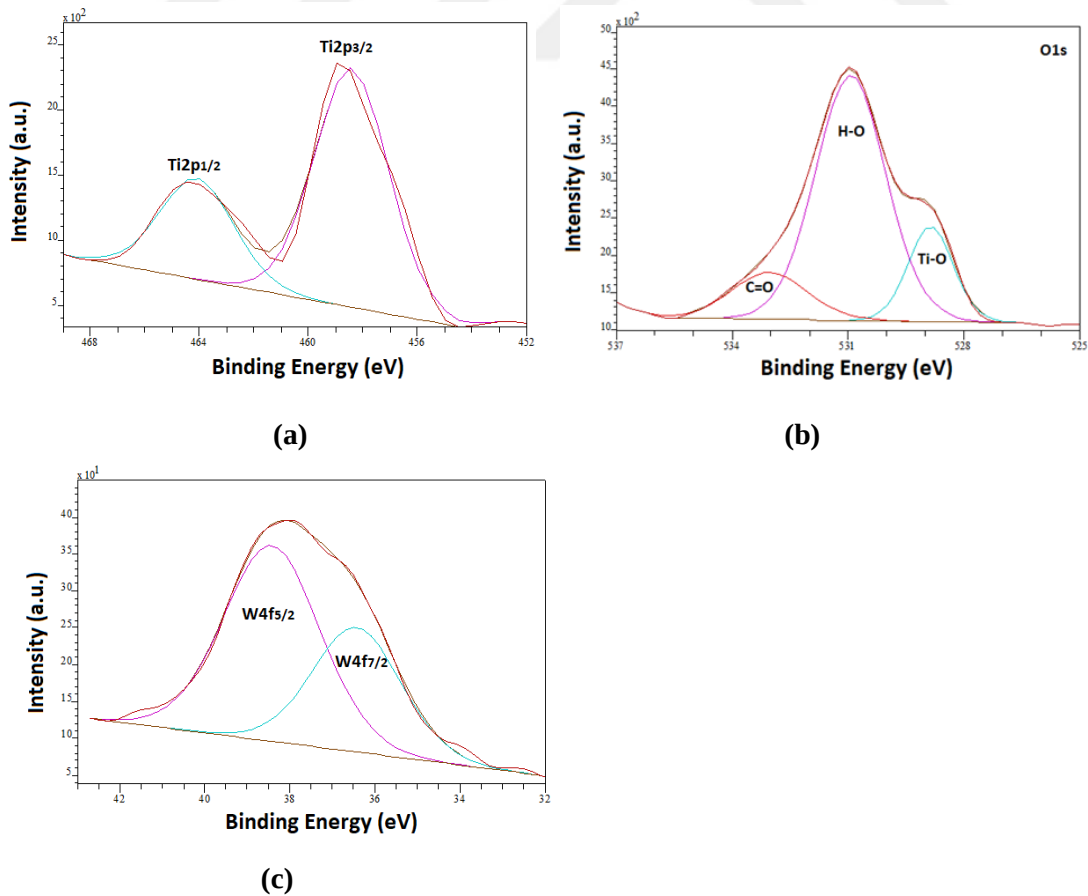
Element	Kütle %	Atomik %
O K	23,37	48,05
TiK	75,31	51,71
W L	1,32	0,24

Şekil 4.19 (Devam) NT-4sa-1WO₃ elektrodunun SEM-EDX haritalama sonuçları ve elementel spektrum sonuçları.

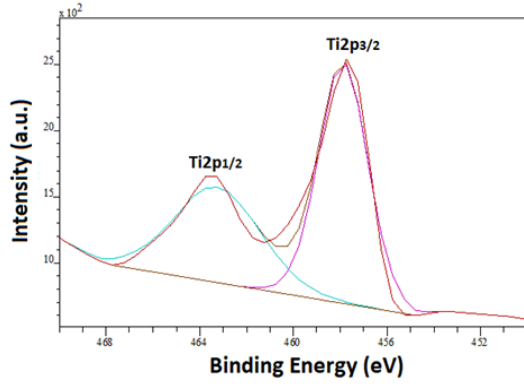
WO₃ biriktirilmiş ve biriktirilmemiş nanotüp yapıları Ti/TiO₂ numunelerin kimyasal bileşimini ve atomlarının elektronik/değerlik durumlarını belirlemek için yapılan XPS analizleri sonuçları Şekil 4.20-4.24’de verilmiştir. ~37, 284, 459 ve 529 eV’daki pikler

sırasıyla W4f, C1s, Ti2p ve O1s'nin karakteristik piklerine karşılık gelmektedir (Bhojane ve Shirage 2022). 529,4 eV'daki pik Ti-O'ye karşılık gelen pikten kaynaklanmaktadır. 531,9 eV ve 533,4 eV'deki diğer pikler, yüzey hidroksil gruplarına tutunan nem (H-O) ve hidrokarbon (C=O) safsızlıkları ile ilişkilendirilebilir (Beamson ve Briggs 1992, Yurdakal vd. 2021). Ti 2p_{1/2} (Ti⁴⁺) ve Ti 2p_{3/2} (Ti⁴⁺) ile ilişkili ~459 ve ~464,5 eV'da iki eğilme enerjisi ortaya çıkmıştır (Gao vd. 2016). 36,5 eV (4f_{5/2}) ve 38,5 eV (4f_{7/2}) merkezli iki bağlanma enerjisi, W⁶⁺'na karşılık gelmesi TiO₂ yüzeyindeki W biriktirilmiş yapının WO₃ yapısında olduğunu göstermektedir (Mahmoud vd. 2022).

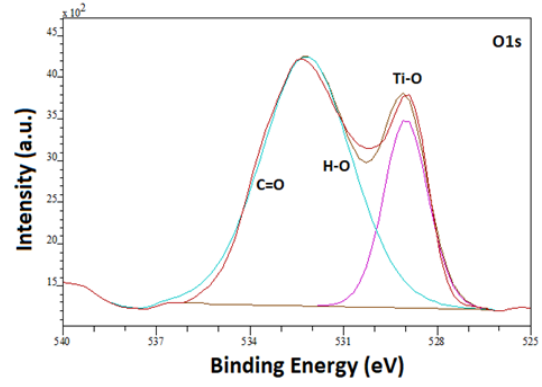
TiO₂ yüzeyindeki W miktarı Ti ve O'e göre çok düşüktür. Bu nedenle, metalik W (yaklaşık 31-32 eV'da) dahil olmak üzere diğerleri temel gürültüden kaynaklanabileceğinden (Bera vd. 2012), yalnızca öne çıkan zirve noktalar (W4f_{5/2} ve W4f_{7/2}) dikkate alınmıştır. Gerçekte, WO₃ hazırlama prosesi bir indirgenme yerine oksijen, H₂O₂ ve H₂SO₄ varlığında gerçekleşen bir yükseltgenme reaksiyonu olup, metalik W beklenmemektedir.



Şekil 4.20 NT-4sa-1WO₃'ün XPS spektrumları; (a) Ti 2p, (b) O 1s ve (c) W 4f.

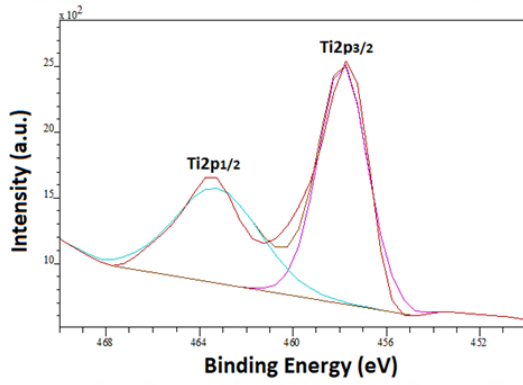


(a)

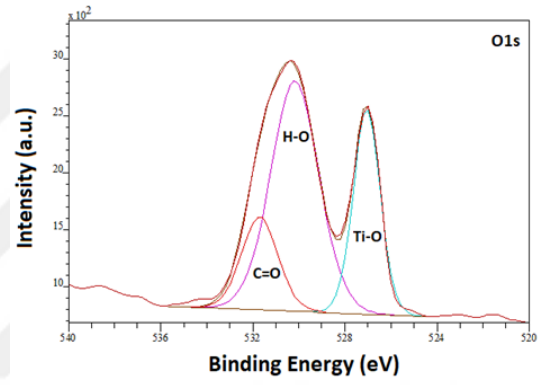


(b)

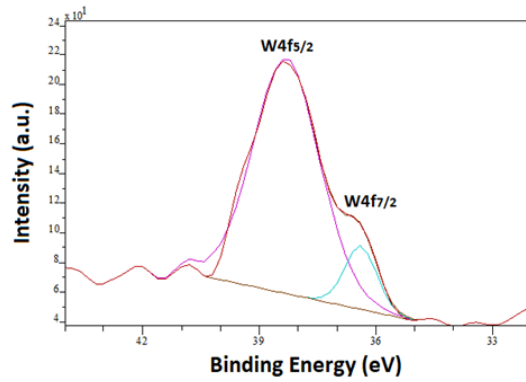
Şekil 4.21 NT-4sa'nin XPS spektrumları; (a) Ti 2p ve (b) O 1s.



(a)

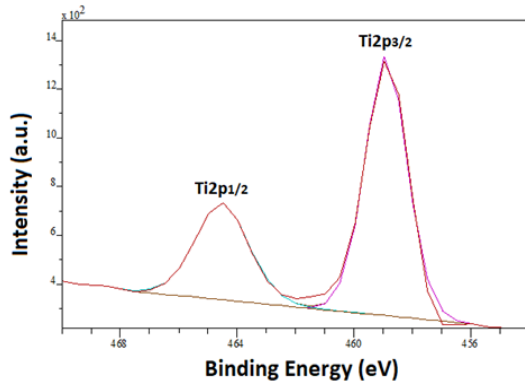


(b)

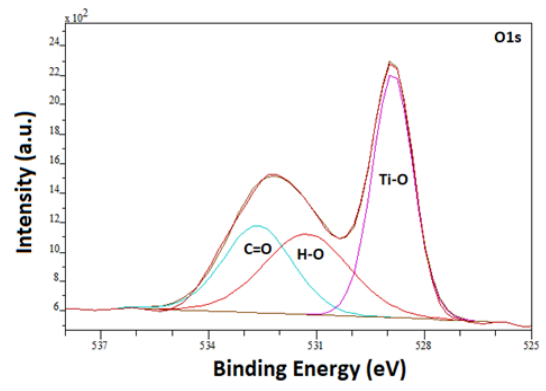


(c)

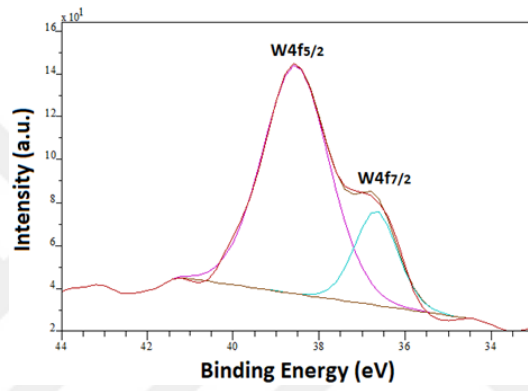
Şekil 4.22 NT-4sa-0,5WO₃'in XPS spektrumları; (a) Ti 2p, (b) O 1s ve (c) W 4f.



(a)

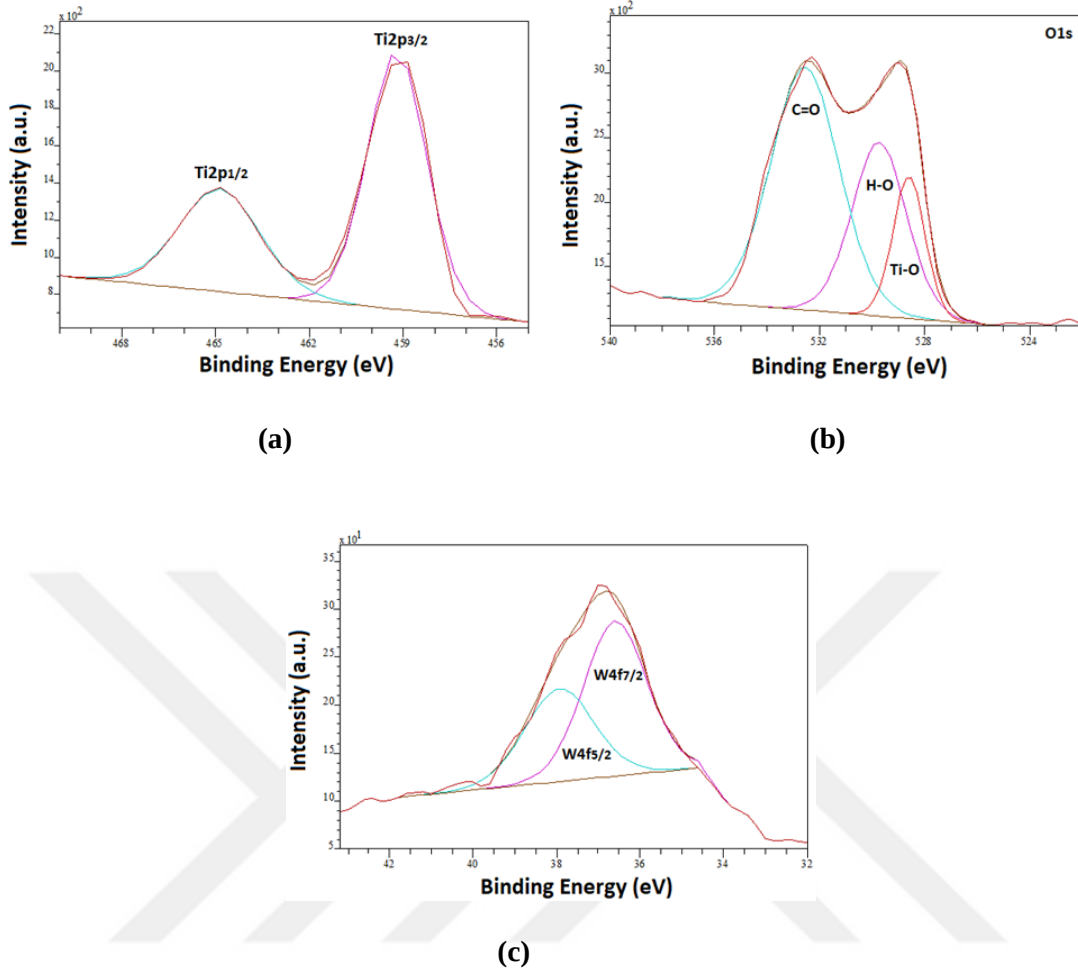


(b)



(c)

Şekil 4.23 NT-4sa-1WO₃-500'ün XPS spektrumları; (a) Ti 2p, (b) O 1s ve (c) W 4f.

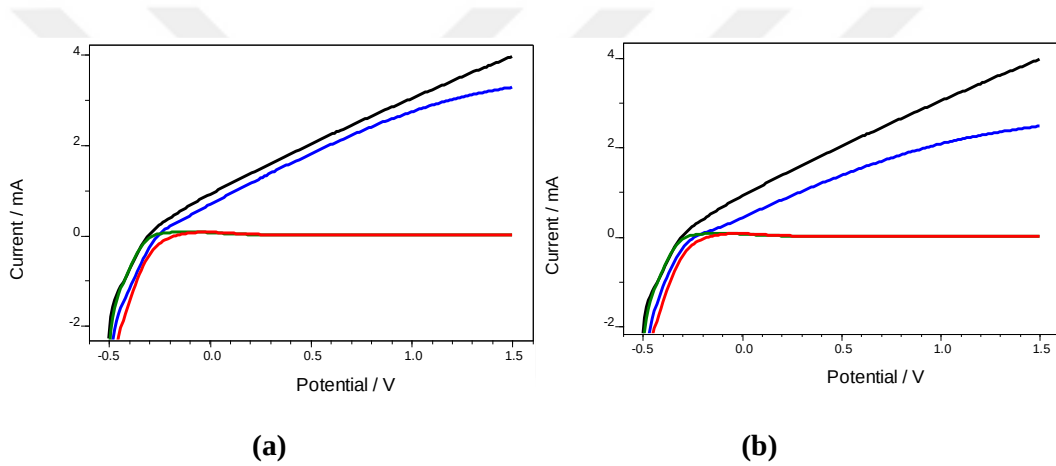


Şekil 4.24 NT-4sa-2WO₃'in XPS spektrumları; (a) Ti 2p, (b) O 1s ve (c) W 4f.

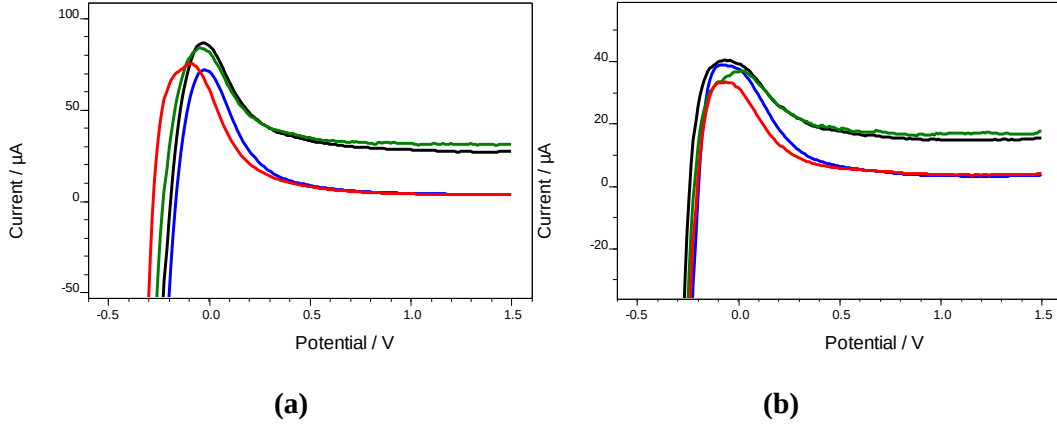
Şekil 4.25, NT-4sa ve NT-4sa-1WO₃ elektrotları kullanılarak “5 mM Na₂SO₄” ve “5 mM Na₂SO₄ + 0,50 mM 3-metilpiridin” içeren çözelti ortamında karanlıkta ve UVA ışığı altında alınan doğrusal taramalı voltamogramları göstermektedir. Şekil 4.26’da ise aynı elektrotlar ile yukarıda belirtilen şartlarda görünür ışık altında elde edilmiş doğrusal taramalı voltamogramlar verilmiştir. Karanlıkta, her iki elektrot ile hemen hemen hiç akım elde edilmemiştir. Her iki elektrot ile görünür ışıktaki elde edilene kıyasla UVA ışığı altında çok yüksek akımlara ulaşılmıştır. Ayrıca UVA altında gerilim artışıyla beraber akım sürekli artarken görünür ışık kullanıldığında düşük seviyelerde ve nispeten sabit bir akım elde edilmiştir. Örneğin, NT-4sa-1WO₃ ile 0,50 V’ta UVA ışığında elde edilen akım değeri (yaklaşık 2000 μ A), görünür ışık altında elde edilenden (yaklaşık 25 μ A) 80 kat daha yüksektir. Ayrıca UVA altında 3-metilpiridin varlığında yokluğuna göre daha yüksek akım elde edilmiştir. Bu artış, NT-4sa-1WO₃ elektrotunun varlığında çok daha belirgindir. Aslında, NT-4sa-1WO₃ ile 3-metilpiridin varlığında akımdaki artış, NT-4sa elektrodunununkinden neredeyse üç kat daha fazladır. Aksine

görünür ışık altında neredeyse akım değerinde hiç fark olmayıp herhangi bir artış elde edilmemiştir.

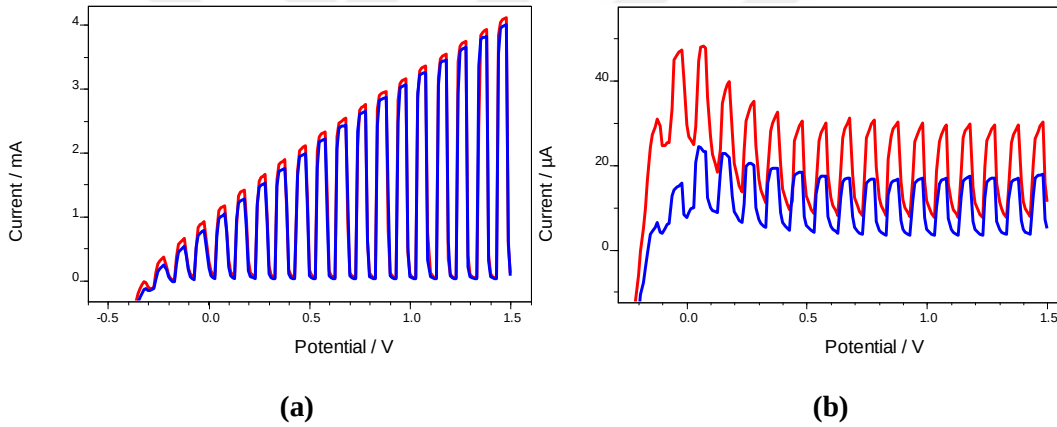
UVA ışığı altında NT-4sa ve NT-4sa-1WO₃ elektrotları ile doğrusal taramalı voltamogramlar alınırken ışığın açılıp kapanmasıyla elde edilen foto-akım davranışı Şekil 4.27’de gösterilmiştir. Her iki elektrodun davranışı UVA ışığı altında neredeyse örtüşür ve açma/kapama işlemlerinde uygulanan gerilimdeki fotoakım değerlerine çok kısa süre içinde ulaşılmış ve tekrarlanabilir sonuçlar elde edilmiştir. Görünür ışık altında NT-4sa-1WO₃ elektrodu ile elde edilen foto-akım değeri, NT-4sa’inkinden daha düşüktür.



Şekil 4.25 NT-4sa (a) ve NT-4sa-1WO₃ (b) elektrotlarının doğrusal taramalı voltamogramları. Ölçümler UVA ışığı altında “5 mM Na₂SO₄” (mavi) ve “5 mM Na₂SO₄ + 0,50 mM 3-metilpiridin” (siyah) içeren çözelti ortamında elde edilmiştir. Aynı çözelti ortamında karanlıkta elde edilen voltamogramlar üst üste binmiştir (kırmızı ve yeşil). Referans elektrot: Ag/AgCl (3 M KCl). Çözeltiye daldırılmış levhanın yüzey alanı: 25 cm², pH ~7.



Şekil 4.26 NT-4sa (a) ve NT-4sa-1WO₃ (b) elektrotlarının doğrusal taramalı voltamogramları. Ölçümler görünür ışık altında “5 mM Na₂SO₄” (yeşil) ve “5 mM Na₂SO₄ + 0,50 mM 3-metilpiridin” (siyah) içeren çözelti ortamında elde edilmiştir. Aynı çözelti ortamında karanlıkta elde edilen voltamogramlar üst üste binmiştir (kırmızı ve mavi). Referans elektrot: Ag/AgCl (3 M KCl). Çözeltiye daldırılmış levhanın yüzey alanı: 25 cm². pH ~7.



Şekil 4.27 NT-4sa (kırmızı) ve NT-4sa-1WO₃ (mavi) elektrotlar ile “5 mM Na₂SO₄ + 0,50 mM 3-metilpiridin” içeren çözeltide UVA (a) ve görünür ışık (b) altında elde edilen foto-akım davranışı. Her 10 saniyede bir lambalar açılıp kapatılmıştır. Referans elektrot: Ag/AgCl (3 M KCl). Levhanın çözeltiye daldırılan yüzey alanı: 25 cm². pH ~7.

4.2.2 Aktivite Sonuçları

Anodik yükseltgeme yöntemi ile etilen glikol çözeltisinde hazırlanan WO₃ biriktirilmiş ve biriktirilmemiş nanotüp elektrotları ile elde edilen fotoelektrokatalitik aktivite sonuçları Çizelge 4.9-4.15’de verilmiştir. Başlangıç reaksiyon hızları ($-r_0$), birinci dereceden reaksiyon hız sabiti (k), ürünlere (3-piridinmetanol, 3-piridinmetanal ve B₃ vitamini) karşı seçicilik ve 1 ve 3 saat reaksiyon süresi sonundaki substrat (3-metilpiridin) dönüşümü ile pH ve CO₂ seçiliği değerleri çizelgelerde verilmiştir. Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde kinetik ($-r_0$ ve k) ve dönüşüm değerleri birbiriyle

ilişkilidir. Ayrıca B₃ vitamini (nikotinik asit) organik bir asit olduğundan deneyler boyunca miktarı arttıkça pH'da da düşüş gözlenir.

Çizelge 4.9, farklı anodik yükseltgeme süreleriyle (15 dakikadan 5 saate kadar) hazırlanan nanotüp yapıları Ti/TiO₂ anotları ile UVA ışığı altında elde edilen fotoelektrokatalitik (FEK) sonuçları göstermektedir. Anodik yükseltgeme süresi artırıldığında tüp uzunluğu artmıştır (Yurdakal vd. 2021). Sonuç olarak, anodik yükseltgeme süresinin 4 saatine kadar (NT-4sa) elde edilen elektrotların yüzeyindeki nanotüp yapıları TiO₂'lerin uzunluğunun artması nedeniyle aktif yüzey alanı artmakta ve böylece -r₀, k ve dönüşüm değerlerinin de arttığı görülmektedir. 4 saatten daha uzun süre anodik yükseltgeme uygulanarak elde edilen elektrotlar ile FEK aktivitede daha fazla artış olmamıştır. Bunun muhtemel sebebinin, NT-5sa'nın (SEM ile belirlenen) düzensiz nanotüp/nanotel yapısı olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle NT-4sa elektrodu optimum olarak seçilmiş ve bundan sonraki deneylerde WO₃ biriktirilmesinde kullanılmıştır. WO₃ biriktirilmemiş nanotüp elektrotları düşük seçicilik değerleri göstermiştir ve tüm ürün seçiciliği sonuçları benzerdir. Tüm bu elektrotlar yaklaşık %4 3-piridinmetanol, %10 3-piridinmetanol ve %10 B₃ vitamini seçiciliğine sahiptir. Bu sonuçlar, bu elektrotların seçici yükseltgeme yerine mineralizasyon yolunu tercih ettiğini göstermektedir. Sonuç olarak, CO₂ seçicilik değerleri oldukça yüksektir (yaklaşık %36-48).

Çizelge 4.9 Anodik yükseltgeme yöntemi ile farklı zamanlarda hazırlanan nanotüp yapılı Ti/TiO₂ elektrotları ile 3-metilpiridinin (0,5 mM) FEK yükseltgenmesine ait deney sonuçları. Başlangıç pH 7, Gerilim: 0,5 V, [Na₂SO₄]: 5 mM, Işık kaynağı: UVA.

Elektrot	$-r_0 \times 10^3$ (mM sa ⁻¹)	$k \times 10^3$ (sa ⁻¹)	^a S ₃ -Piridinmetanol		^b S ₃ -Piridinmetanal		^c S _{B3} vitamini		X_{1sa} (%)	X_{3sa} (%)	^d S _{CO2/6} (%)	^e pH
			X_{1sa} (%)	X_{3sa} (%)	X_{1sa} (%)	X_{3sa} (%)	X_{1sa} (%)	X_{3sa} (%)				
NT-15dk	59,6	89,3	4	4	10	9	10	8	10	24	36	6,58
NT-30dk	78,2	115	4	4	11	9	8	7	13	30	45	6,48
NT-1sa	87,7	140	4	4	11	10	9	8	16	35	37	6,46
NT-2sa	91,4	142	5	4	12	10	9	8	16	36	44	6,33
NT-3sa	103	146	5	5	12	11	11	10	16	36	38	6,16
NT-4sa	126	168	5	4	11	10	9	9	19	40	48	6,13
NT-5sa	86,6	169	5	4	11	9	11	11	17	40	47	6,09

$-r_0$: başlangıç reaksiyon hızı, k : birinci dereceden tepkime hız sabiti. ^aS₃-Piridinmetanol, ^bS₃-Piridinmetanal ve ^cS_{B3} vitamini: 1 saat (X_{1sa}) ve 3 saat (X_{3sa}) reaksiyon sonundaki dönüşüm için 3-piridinmetanol, 3-piridinmetanal ve B₃ vitamini seçiciliği. X_{1sa} ve X_{3sa} : sırasıyla 1 ve 3 saat reaksiyon süresi için dönüşüm değerleri. ^dS_{CO2/6} seçiciliği stokiometrik normalizasyon için 6'ya bölünmüş ve 3 saatlik reaksiyon süresinden (X_{3sa}) sonra değerlendirilmiştir. ^epH: deney sonundaki çözelti pH değeri.

Çizelge 4.10'da, NT-4sa ve WO₃ biriktirilmiş NT-4h elektrotları kullanılarak UVA ışığı altında 3-metilpiridinin FEK yükseltgenme sonuçları görülmektedir. NT-4sa elektrotu ile gerçekleştirilen EK ve FK deney sonuçları da çizelgede sunulmuştur. EK deneylerde çok düşük aktivitede (3 saat için yaklaşık %3-5 dönüşüm) herhangi bir ürün elde edilmemiştir. NT-4sa-1WO₃ elektrodu kullanılarak EK ve FK deneylere kıyasla FEK yöntemin hem dönüşüm hem de seçicilik açısından daha etkili olduğunu göstermiştir. Bununla beraber FK ve FEK sonuçlarının birbirine çok yakın olduğu NT-4sa elektrodunda bu sinerji gözlenmemiştir.

Hem B₃ vitamini seçiciliği hem de substrat aktivite değerleri, WO₃ biriktirme ile önemli ölçüde artmıştır. Örneğin, NT-4sa ve NT-4sa-1WO₃'in k değerleri sırasıyla 0,157 ve 0,751 sa⁻¹'dir. NT-4sa ve NT-4sa-1WO₃'in B₃ vitamini seçicilik değerleri sırasıyla %8 ve %56'dır. Sonuç olarak, NT-4sa-1WO₃'in 3 saatlik tepkimesi için B₃ vitamini verimi, NT-4sa'inkinden 17 kat daha yüksektir (%50'ye karşı %3,0). Bu nedenle, WO₃ biriktirilmiş elektrotların CO₂ seçicilik değerleri biriktirilmemiş olanlardan oldukça düşüktür; NT-4sa-1WO₃ ve NT-4sa için sırasıyla %13'e karşı %46. Ayrıca NT-4sa-1WO₃ ile oluşan yüksek miktardaki B₃ vitamini sebebiyle yüksek pH düşüşleri gözlenmiştir.

WO₃ modifikasyonunun olumlu etkisi, iletkenlik ve değerlik bantlarının göreceli enerjik konumunun TiO₂'den WO₃'e elektron transferini kolaylaştırması ve boşlukların ters yönde aktarılmasıyla açıklanabilir. Böylece arayüzdeki e⁻/h⁺ çiftlerinin rekombinasyon oranı azaltılarak TiO₂/WO₃ yapılarında daha iyi yük ayrımı elde edilebilir (Prabhu vd. 2014). İlginç olarak 3 saat sonra NT-4sa-1WO₃ elektrodunda B₃ vitamini seçiciliğinden (%56) farklı olarak neredeyse hiç 3-piridinmetanol (%1) ve 3-piridinmetanal (%6) seçiciliği gözlenmemiştir. Bu sonuç, B₃ vitamininin yükseltgenme hızının diğer ürünlere (3-piridinmetanol ve 3-piridinmetanal) göre çok daha düşük olmasıyla açıklanabilir. Başka bir deyişle, FEK ortamında B₃ vitamini diğer ürünlere göre çok daha stabil olduğundan, 3-metilpiridin yükseltgenmesindeki B₃ vitamini miktarı diğer ürünlere göre çok daha yüksektir. Ayrıca 1 mM W kaynağı içeren çözeltide hazırlanan elektrot, 0,5 veya 2 mM W kaynağı içeren çözeltide elde edilenlerden daha iyi sonuçlar göstermiştir. Bu nedenle NT-4sa-1WO₃ optimum olarak seçilmiştir. Bu sonuçlar ticari olarak değerli bir ürün olan B₃ vitamininin WO₃ biriktirilmiş numunelerle başarılı bir şekilde sentezlenebileceğini göstermektedir.

Çizelge 4.10 3-Metilpiridin (0,5 mM) NT-4sa ve WO₃ biriktirilmiş NT-4sa elektrotları ile FEK, EK ve FK yükseltgenmesine ait deney sonuçları. Başlangıç pH 7, Gerilim: 0,5 V, [Na₂SO₄]: 5 mM, Işık kaynağı (FK ve FEK için): UVA.

Elektrot		$-r_0 \times 10^3$ (mM sa ⁻¹)	$k \times 10^3$ (sa ⁻¹)	^a S ₃ -Piridinmetanol		^b S ₃ -Piridinmetanal		^c S _{B3} vitamini		X_{1sa} (%)	X_{3sa} (%)	^d SCO ₂ /6 (%)	^e pH
				X_{1sa} (%)	X_{3sa} (%)	X_{1sa} (%)	X_{3sa} (%)	X_{1s} (%)	X_{3sa} (%)				
NT-4sa	EK	düşük	düşük	düşük	düşük	düşük	düşük	düşük	düşük	2	5		6,80
NT-4sa	FK	91,7	188	7	6	9	9	7	8	18	42	33	6,26
NT-4sa	FEK	100	157	4	4	10	9	9	8	17	38	46	6,29
NT-4sa- 0,5WO ₃	FEK	207	529	7	2	18	9	33	46	37	80	19	4,83
NT-4sa-1WO ₃	FEK	256	751	3	1	20	6	39	56	45	90	13	4,57
NT-4sa-1WO ₃	FK	126	314	9	2	30	29	19	30	24	61	12	5,82
NT-4sa-1WO ₃	EK	düşük	düşük	düşük	düşük	düşük	düşük	düşük	düşük	1	3		6,83
NT-4sa-2WO ₃	FEK	201	537	7	2	21	11	32	46	35	80	12	4,87

-r₀: başlangıç reaksiyon hızı, k: birinci dereceden tepkime hız sabiti. ^aS₃-Piridinmetanol, ^bS₃-Piridinmetanal ve ^cS_{B3} vitamini: 1 saat (X_{1sa}) ve 3 saat (X_{3sa}) reaksiyon sonundaki dönüşüm için 3-piridinmetanol, 3-piridinmetanal ve B₃ vitamini seçiciliği. X_{1sa} ve X_{3sa} : sırasıyla 1 ve 3 saat reaksiyon süresi için dönüşüm değerleri. ^dSCO₂/6 seçiciliği stokiyometrik normalizasyon için 6'ya bölünmüş ve 3 saatlik reaksiyon süresinden (X_{3sa}) sonra değerlendirilmiştir. ^epH: deney sonundaki çözelti pH değeri.

Gerilim değeri ve elektrolit derişimini optimize etmek için NT-4sa-1WO₃ elektroduyla ek FEK deneyleri yapılmıştır (Çizelge 4.11). Önemli ölçüde farklı sonuçlar elde edilmemekle beraber gerilim ve elektrolit derişiminin artmasıyla B₃ vitamini seçicilik değeri bir miktar azalmıştır. Bu nedenle 0,5 V ve 5 mM Na₂SO₄ derişimleri optimum olarak seçilmiş ve sonraki deneylerde bu değerler uygulanmıştır.

Çizelge 4.11 3-Metilpiridinin (0,5 mM) NT-4sa-1WO₃ elektrodu ile farklı gerilim ve tuz derişimi değerlerinde yürütülen FEK yükseltgenmesine ait deney sonuçları. Başlangıç pH 7, Işık kaynağı: UVA.

Gerilim (V)	Na ₂ SO ₄ (mM)	$-r_0 \times 10^3$ (mM sa ⁻¹) ¹⁾	$k \times 10^3$ (sa ⁻¹)	^a S ₃ -Piridinmetanol		^b S ₃ -Piridinmetanal		^c S _{B3} vitamini		X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)	^d SCO ₂ /6 (%)	^e pH
				X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)	X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)	X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)				
0,25	5	177	486	8	3	22	12	32	48	33	77	14	4,93
0,50	5	221	613	6	2	19	8	34	51	39	85	15	4,63
0,75	5	202	596	5	1	16	6	37	49	38	84	15	4,62
1,0	5	229	665	5	1	13	5	36	46	41	87	18	4,44
1,5	5	237	591	6	4	10	2	38	43	42	83	20	4,72
0,5	2,5	185	544	8	2	26	13	30	51	38	80	11	4,78
0,5	10	210	581	5	2	14	6	34	45	39	83	19	4,61

-r₀: başlangıç reaksiyon hızı, k: birinci dereceden tepkime hız sabiti. ^aS₃-Piridinmetanol, ^bS₃-Piridinmetanal ve ^cS_{B3} vitamini: 1 saat (X_{1sa}) ve 3 saat (X_{3sa}) reaksiyon sonundaki dönüşüm için 3-piridinmetanol, 3-piridinmetanal ve B₃ vitamini seçiciliği. X_{1sa} ve X_{3sa}: sırasıyla 1 ve 3 saat reaksiyon süresi için dönüşüm değerleri. ^dSCO₂/6 seçiciliği stokiyometrik normalizasyon için 6'ya bölünmüş ve 3 saatlik reaksiyon süresinden (X_{3sa}) sonra değerlendirilmiştir. ^epH: deney sonundaki çözelti pH değeri.

WO₃ biriktirilmiş ve biriktirilmemiş nanotüp elektrotları ile 3-metilpiridinin görünür ışık altında seçici FEK yükseltgenmesine ait veriler Çizelge 4.12'de verilmiştir. İlginç bir şekilde, UVA'dan farklı olarak, bir ürün seçiciliği elde edilememiştir. Gerçekten de, WO₃ biriktirilmiş numuneler %100 CO₂ seçiciliği ile tam mineralizasyon göstermiştir. Başka bir deyişle, 3-metilpiridin, literatürde ilk kez bu çalışma ile gözlediğimiz farklı reaksiyon yollarını takip eder. NT-4sa-1WO₃ elektrodu kalsine edildiğinde de (NT-4sa-1WO₃-500 olarak adlandırıldı) daha iyi sonuçlara ulaşılammıştır.

Çizelge 4.12 NT-4sa ve NT-4sa-1WO₃ elektrodu ile 3-metilpiridinin (0,5 mM) FEK yükseltgenmesi ve NT-4sa-1WO₃ ile EK ve FK yükseltgenmelerinin deney sonuçları. Başlangıç pH 7, Gerilim: 0,5 V, Işık kaynağı: görünür ışık.

Elektrot		$-r_0 \times 10^3$ (mM sa ⁻¹)	$k \times 10^3$ (sa ⁻¹)	^a S ₃ -Piridinmetanol		^b S ₃ -Piridinmetanal		^c S _{B3} vitamini		X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)	^d SCO ₂ /6 (%)	^e pH
				X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)	X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)	X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)				
NT-4sa	FEK	11,9	57,1	0	0	0,3	0,4	4	1	3	16	66	6,82
NT-4sa-1WO ₃	FEK	27,4	105	0	0	2	1	0	0	7	28	100	6,90
NT-4sa-1WO ₃ -500	FEK	35,5	104	0	0	1	1	0	0	7	27	100	6,97
NT-4sa-0,5WO ₃	FEK	23,6	58,7	0	0	1	1	0	0	4	17	100	6,92
NT-4sa-2WO ₃	FEK	21,8	58,4	0	0	1	0,4	0	0	3	16	100	6,90
NT-4sa-1WO ₃	FK	39,3	73,5	0	0	0	0,2	0	0	6	20	100	6,92
NT-4sa-1WO ₃	EK	2,22	7,98	0	0	0	0	0	0	1	3		6,83

-r₀: başlangıç reaksiyon hızı, k: birinci dereceden tepkime hız sabiti. ^aS₃-Piridinmetanol, ^bS₃-Piridinmetanal ve ^cS_{B3} vitamini: 1 saat (X_{1sa}) ve 3 saat (X_{3sa}) reaksiyon sonundaki dönüşüm için 3-piridinmetanol, 3-piridinmetanal ve B₃ vitamini seçiciliği. X_{1sa} ve X_{3sa}: sırasıyla 1 ve 3 saat reaksiyon süresi için dönüşüm değerleri. ^dSCO₂/6 seçiciliği stokiometrik normalizasyon için 6'ya bölünmüş ve 3 saatlik reaksiyon süresinden (X_{3sa}) sonra değerlendirilmiştir. ^epH: deney sonundaki çözelti pH değeri.

Görünür ışık altında bu beklenmedik tam mineralizasyon sonuçlarını açıklığa kavuşturmak için UVA veya görünür ışık altında sadece 3-metilpiridin kullanarak homojen (fotolitik) reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir (bkz. Çizelge 4.13). Şaşırtıcı bir şekilde, görünür ışıktaki 3 saatlik ışınlamadan sonra yaklaşık %13-16 dönüşüm elde edilmiş ve UVA veya görünür ışık altında ürün seçiciliği elde edilememiştir. Özetle, sonuçlar biriktirilmemiş ve WO₃ biriktirilmiş TiO₂ levhalarının yalnızca görünür ışık altında aktivite göstermediğini ve reaksiyonların basitçe bir fotolitik reaksiyondan kaynaklandığını göstermektedir. Bununla birlikte, fotolitik aktivite, fotoelektrokatalitik olandan daha yavaştır ve bu, molekülün ışığa duyarlı olmasında kaynaklanıyor olabilir. Fotolitik reaksiyon UVA altında da meydana geldiğinden (3 saat sonra %13 dönüşüm), FEK ve fotolitik prosesler rekabetçi bir şekilde meydana gelmektedir. Sonuç olarak, UVA ile FEK esnasında fotolitik reaksiyonların da meydana gelmesi ürün seçiciliğini azaltmıştır.

Bu sonuçlar, UVA ışığı altında ve 3-metilpiridin varlığında, 3-metilpiridin yokluğuna göre daha yüksek bir akımın elde edildiği elektrokimyasal karakterizasyon sonuçlarıyla uyumludur (bkz. Şekil 4.25). Aksine, görünür ışık altında hemen hemen hiç bir akım artışı elde edilmemiştir, bu nedenle elektrotlar görünür ışık altında aktif değildir (bkz.

Şekil 4.26). Literatürde, görünür (veya solar) ışık altında aktivite göstermek için WO₃ biriktirme kullanılmıştır. Ancak elde ettiğimiz sonuçlar literatürden farklıdır; görünür ışık altında FEK aktivite elde edilmezken (yalnızca seçici olmayan şekilde fotolitik), UVA altında verimli FEK reaksiyonlar gerçekleşmiştir.

NT-4sa-1WO₃ kullanılarak EK deneyi de yapılmış, 3-metilpiridin dönüşüm değerleri (%) düşük olarak belirlenmiş ve ürün de oluşmamıştır.

Çizelge 4.13 3-Metilpiridin (0,5 mM) fotolitik yükseltgenmesine ait deney sonuçları. Başlangıç pH 7, [Na₂SO₄]: 5 mM.

Substrat	Işık kaynağı	-r ₀ x10 ³ (mM sa ⁻¹)	kx10 ³ (sa ⁻¹)	^a S ₃ -		^b S ₃ -		^c S _{B3} vitamini		X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)	^d S _{CO2} /6 (%)	^e pH
				Piridinmetanol		Piridinmetanal							
				X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)	X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)	X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)				
3-Metilpiridin	Görünür	5,58	57,1	0	0	0	0	0	0	3	16	100	7
3-Metilpiridin	UVA	22,3	47,0	0	0	0	0	0	0	4	13	100	7
3-Piridinmetanol	Görünür	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3-Piridinmetanol	UVA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

-r₀: başlangıç reaksiyon hızı, k: birinci dereceden hız sabiti. ^aS₃-Piridinmetanol, ^bS₃-Piridinmetanal ve ^cS_{B3} vitamini: 1 saat (X_{1sa}) ve 3 saat (X_{3sa}) reaksiyon sonundaki dönüşüm için 3-piridinmetanol, 3- piridinmetanal ve B₃ vitamini seçiciliği. X_{1sa} ve X_{3sa}: sırasıyla 1 ve 3 saat reaksiyon süresi için dönüşüm değerleri. ^dSCO₂/6 seçiciliği stokiometrik normalizasyon için 6'ya bölünmüş ve 3 saatlik reaksiyon süresinden (X_{3sa}) sonra değerlendirilmiştir. ^epH: deney sonundaki çözelti pH değeri.

Çizelge 4.14, UV-görünür ışık altında WO₃ biriktirilmiş elektrotlar ile 3-metilpiridin FEK yükseltgenmesi verilerini göstermektedir. Ürün seçiciliği ve substrat aktivitesi sonuçları UVA'dan daha düşüktür. Çünkü elektrotların görünür ışık altında ürün seçiciliği göstermediği ve düşük aktivite (yalnızca fotolitik) gösterdiği belirlenmiştir. Literatürde, WO₃ biriktirmeden sonra, elektrotlar kalsine edilerek kristalin WO₃ oluşturulmaktadır. Bununla birlikte, kalsine edilmiş TiO₂ elektrotların üzerinde biriktirilen WO₃'leri kalsine etmeyerek, ilk kez bu tez çalışmasında kalsine edilenden daha etkin olduğu belirlenmiştir. Öyle ki, NT-4sa-1WO₃-500 anodu, NT-4sa-1WO₃ anodundan daha düşük aktivite ve ürün seçiciliği değerleri göstermiştir. Örneğin, NT-4sa-1WO₃-500 ve NT-4sa-1WO₃'in k değerleri sırasıyla 0,290'a karşılık 0,586 sa⁻¹'dir.

Çizelge 4.14 3-Metilpiridin (0,5 mM) WO₃ biriktirilmiş elektrotlar ile FEK yükseltgenmesine ait deney sonuçları. Başlangıç pH 7, Gerilim: 0,5 V, Işık kaynağı: UV-görünür ışık.

Elektrot	$-r_0 \times 10^3$ (mM sa ⁻¹)	$k \times 10^3$ (sa ⁻¹)	^a S ₃ -Piridinmetanol		^b S ₃ -Piridinmetanal		^c S _{B3} vitamini		X_{1sa} (%)	X_{3sa} (%)	^d S _{CO2/6} (%)	^e pH
			X_{1sa} (%)	X_{3sa} (%)	X_{1sa} (%)	X_{3sa} (%)	X_{1sa} (%)	X_{3sa} (%)				
NT-4sa- 0,5WO ₃	78,7	192	9	8	21	18	7	8	15	44	40	6,63
NT-4sa- 1WO ₃	202	586	5	2	18	10	24	37	37	83	23	4,80
NT-4sa- 1WO ₃ - 500	131	290	7	6	20	16	12	13	24	59	37	6,19
NT-4sa- 2WO ₃	71,9	194	10	8	19	18	6	7	14	45	38	6,68

$-r_0$: başlangıç reaksiyon hızı, k : birinci dereceden tepkime hız sabiti. ^aS₃-Piridinmetanol, ^bS₃-Piridinmetanal ve ^cS_{B3} vitamini: 1 saat (X_{1sa}) ve 3 saat (X_{3sa}) reaksiyon sonundaki dönüşüm için 3-piridinmetanol, 3-piridinmetanal ve B₃ vitamini seçiciliği. X_{1sa} ve X_{3sa} : sırasıyla 1 ve 3 saat reaksiyon süresi için dönüşüm değerleri. ^dS_{CO2/6} seçiciliği stokiyometrik normalizasyon için 6'ya bölünmüş ve 3 saatlik reaksiyon süresinden (X_{3sa}) sonra değerlendirilmiştir. ^epH: deney sonundaki çözelti pH değeri.

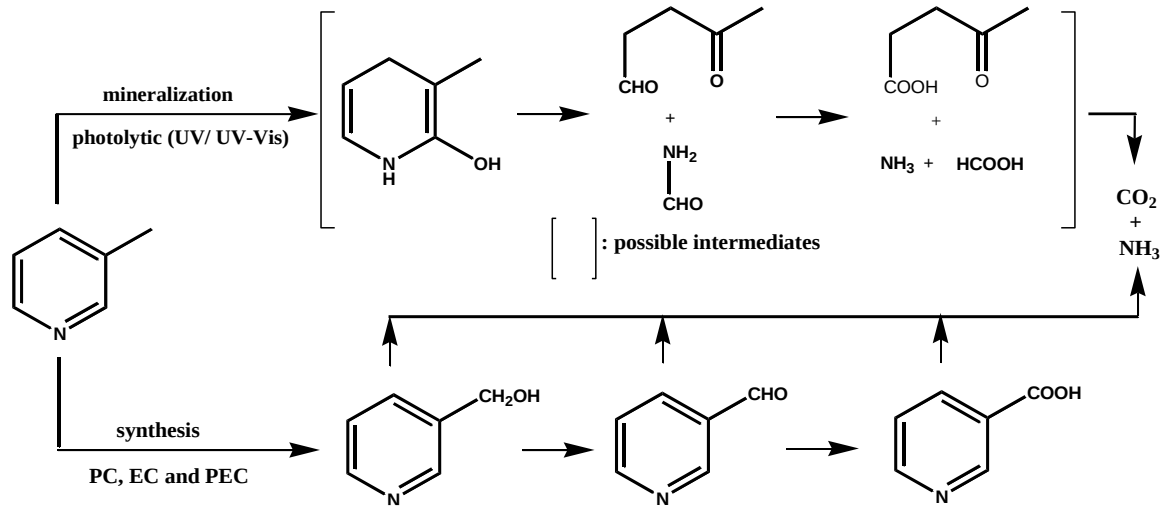
Reaksiyon mekanizmasını belirlemek ve farklı substratlar üzerindeki ışık kaynağı etkisini göstermek için 3-piridinmetanol, 3-piridinmetanal ve B₃ vitamininden başlayarak FEK deneyleri de yapılmıştır (Çizelge 4.15). 3-Metilpiridin başlangıçta hidroksil grubunun metil süstitüentine bağlanmasıyla yükseltgenmiş (birinci adım) ve hidroksimetilpiridin (piridin-3- metanol) oluşmuştur. Ardından, bu alkol yükseltgenerek 3-piridinmetanala (ikinci adım) dönüşmüş ve son olarak 3-piridinmetanalın yükseltgenmesiyle de B₃ vitamini elde edilmiştir (üçüncü adım). Bu moleküller aynı zamanda Şema 4.1'de gösterildiği gibi tamamen mineralize de olabilir (CO₂, NH₃ ve H₂O). FEK veya fotolitik reaksiyonlarda NO₂⁻, NO₃⁻ elde edilmemiştir. Homojen çalışmada 3 saatlik UVA ışığı uyguladıktan sonra yalnızca 0,07 ppm NH₄⁺ (NH₃ suda NH₄⁺ formundadır ve düşük pH'larda miktarı daha yüksektir) oluşmuştur. Buna karşılık, daha yüksek bir dönüşümün meydana geldiği UVA altında bir FEK reaksiyonunda NT-4h-1WO₃ kullanılarak 0,56 ppm NH₄⁺ üretilmiştir. Ayrıca FEK sisteminde önemli miktarda B₃ vitamini üretimi, daha fazla NH₃'ın NH₄⁺'na dönüşmesi nedeniyle pH'ın düşmesine neden olmuştur. Ayrıca H₂O₂ hem FEK hem de homojen sistemlerde analiz edilmiştir (bkz. bölüm 3.6). Dikkat çekici bir şekilde, 3 saatlik reaksiyondan sonra NT-4sa-1WO₃ kullanılarak FEK reaksiyonu için yaklaşık 86 µM H₂O₂ üretilirken, homojen bir çalışmada (fotolitik reaksiyon) hiç H₂O₂ elde edilmemiştir (bkz. Şekil 3.2). Bu sonuç

aynı zamanda fotoelektrokatalitik ve fotolitik reaksiyonların farklı reaksiyon yollarıyla meydana geldiğini göstermektedir.

3-Piridinmetanalın yükseltgenmesi sadece tek ve son basamakta gerçekleştiğinden, 3-piridinmetanalın B₃ vitaminine yükseltgenmesine ait seçicilik değeri (%86) 3-metilpiridininkinden (%51) çok daha yüksektir. Ayrıca FEK olarak UVA ışığı altında B₃ vitamini dönüşümünün diğer moleküllerden oldukça düşük olması (3 saat sonunda sadece %22 dönüşüm), B₃ vitamininin bu ortamda çok daha kararlı olduğunu göstermektedir. Bu durum B₃ vitamini seçiciliğinin, 3-piridinmetanol ve 3-piridinmetanal seçiciliğinden daha yüksek olmasını açıklamaktadır.

İlginç bir şekilde, diğer substratlar (3-piridinmetanol, 3-piridinmetanal ve B₃ vitamini), 3-metilpiridinden farklı olarak görünür ışık altında FEK aktivite göstermemiştir. Piridin halkası üzerindeki metil grubu, halkayı UVA veya görünür ışık altında halkayı hem mezomerik hem de indüktif yollarla aktive ederken, diğer gruplar (-CH₂OH, karbonil veya -COOH) elektron çekme etkisi nedeniyle deaktive eder. Bu nedenle, diğer moleküller görünür ışık altında herhangi bir FEK veya fotolitik aktivite göstermezler.

Literatürde, piridin bileşiğinin UVA ışığı altındaki bozunma reaksiyonlarında ana ürün olarak süksinik asidin oluştuğu bildirilmektedir (Zhang vd. 2014, Tang vd. 2015). Ancak 3-metilpiridin fotolitik yükseltgenmesi ilk kez bu tez çalışmasında incelenmiştir. Piridin fotolitik yükseltgenmesinde, mevcut çalışmadan farklı olarak düşük mineralizasyon gözlenmiştir (Zhang vd. 2014, Tang vd. 2015). Aromatik halkadaki metil grubu elektron verici özelliktedir ve sonuç olarak, 3-metilpiridin fotolitik olarak mineralize olabilir. Şema 4.1, önceki çalışmalardan yararlanarak fotolitik mineralizasyon ve fotoelektrokatalitik sentez reaksiyonları için önerilen mekanizmayı göstermektedir (Zhang vd. 2014, Tang vd. 2015). Mineralizasyon tepkimesinde ilk önce piridin halkasına bir hidroksil grubu bağlanır ve 2-hidroksi-3-metil piridin bileşiğine dönüşür. Daha sonra bu bileşiğin yükseltgenmeye devam etmesiyle oluşan formik asit ve 4-ketopentanoik asit, CO₂ ve NH₃ bileşiklerine dönüşerek mineralizasyona uğrar.



Şema 4.1 Sırasıyla fotolitik veya FEK (EK ve FK ile birlikte) reaksiyonları ile tam mineralizasyon ve kısmi yükseltgenme reaksiyon mekanizma önerisi.

Çizelge 4.15 UVA veya görünür ışık altında NT-4sa-1WO₃ elektrodu ile farklı substratların (0,5 mM) FEK yükseltgenmesine ait deney sonuçları. Başlangıç pH 7, Gerilim: 0,5 V, [Na₂SO₄]: 5 mM.

Substrat	Işık kaynağı	$-r_0 \times 10^3$ (mM sa ⁻¹)	$k \times 10^3$ (sa ⁻¹)	^a S ₃ -Piridinmetanol		^b S ₃ -Piridinmetanal		^c S _{B3} vitamini		X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)	^d S _{CO2/6} (%)	°pH
				X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)	X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)	X _{1sa} (%)	X _{3sa} (%)				
3-Metilpiridin	UVA	221	613	6	2	19	8	34	51	39	85	15	4,63
3-Metilpiridin	Görünür	27,4	105	0	0	2	1	0	0	7	28	100	6,90
3-Piridinmetanol	UVA	207	639			54	25	42	66	40	86	5,8	4,55
3-Piridinmetanol	Görünür									0	0		
3-Piridinmetanal	UVA	192	546					94	86	38	81	13	4,26
3-Piridinmetanal	Görünür										0		
B ₃ vitamini	UVA	50,6	77,5							8	22	48	4,12
B ₃ vitamini	Görünür										0		

$-r_0$: başlangıç reaksiyon hızı, k : birinci dereceden tepkime hız sabiti. ^aS₃-Piridinmetanol, ^bS₃-Piridinmetanal ve ^cS_{B3} vitamini: 1 saat (X_{1sa}) ve 3 saat (X_{3sa}) reaksiyon sonundaki dönüşüm için 3-piridinmetanol, 3- piridinmetanal ve B₃ vitamini seçiciliği. X_{1sa} ve X_{3sa}: sırasıyla 1 ve 3 saat reaksiyon süresi için dönüşüm değerleri. ^dS_{CO2/6} seçiciliği stokiyometrik normalizasyon için 6'ya bölünmüş ve 3 saatlik reaksiyon süresinden (X_{3sa}) sonra değerlendirilmiştir. °pH: deney sonundaki çözelti pH değeri.

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasının ilk kısmında, uygulanan gerilimin, çözelti ortamının ve elektrot hazırlama için kullanılan sürenin, 3-metilpiridinin karbonil türevlerine anodik yükseltgenmesinde Ti/TiO₂ nanoyapılı elektrotların aktivitesi üzerindeki etkisi ayrıntılı olarak incelenmiştir. Birçok elektrot farklı deneysel koşullar altında hazırlanmıştır ancak metil grubunun yükseltgenmesi alkol grubuna göre daha zor olduğundan FEK 3-metilpiridin yükseltgenmesi için yüksek ürün seçiciliği elde edilememiştir. EG veya GLY'de hazırlanan nanotüp yapılı elektrotların seçiciliği çok benzerdir ancak esas olarak toplam aktif yüzey alanına bağlı olarak farklı aktivite göstermişlerdir. Tüm elektrotlar aynı sıcaklıkta kalsine edilmiştir, dolayısıyla hepsi aynı kristal fazdadır ve benzer yüzey özelliklerine sahiptir. Sonuç olarak, ürün seçiciliği mekanizmasında önemli bir faktör olan substratın adsorpsiyon/desorpsiyon olayı elektrotlar için benzerdir, bu yüzden de benzer seçicilik değerleri göstermişlerdir.

Elde edilen sonuçlar: (i) sulu ortamda, Ti yüzeyinde iyi sıralanmış fakat kısa nanotüp yapılı TiO₂ üretilmiştir, (ii) yüksek su içerikli EG veya GLY çözeltilerinde iyi sıralanmış nanotüp yapıları elde edilmiştir, (iii) nanotüp/nanotel yapılı Ti/TiO₂ elektrotlar, düşük su içeriğinde (%2-4) 32-36 V'da EG çözeltisinde elde edilmiştir, (iv) büyük bir Ti levha üzerinde TiO₂'in alt ve üst morfolojilerinin farklı olduğu bulunmuştur, (v) elektrotların en iyi performansı, Ti levha üzerinde iyi sıralanmış uzun nanotüpler ile elde edilmiştir, (vi) yüksek XRD pik şiddetine ve düzenli nanotüp yapılı elektrota sahip TiO₂, en yüksek fotoakım, elektriksel iletkenlik ve FEK aktivitesi göstermiştir, (vii) 3-metilpiridinin EK ve fotolitik yükseltgenmesi, karbonil ürünlerinden ziyade yalnızca tam mineralizasyon sağlamıştır, (viii) B₃ vitamini ve 3-piridinmetanalin FEK sentezleri, 3-metilpiridin yerine 3-piridinmetanolden başlayarak daha uygun bir şekilde gerçekleştirilebilir.

Tez çalışmasının ikinci kısmında Ti levhalar üzerindeki nanotüp yapılı TiO₂ elektrotları, etilen glikol çözeltisi içerisinde farklı zamanlarda uygulanan anodik yükseltgenme yöntemi ile oluşturulmuş ve elde edilen amorf TiO₂, bir ısıtma işlemiyle anataz kristal yapısına dönüştürülmüştür. Daha sonra elektrokimyasal yöntemle nanotüp yüzeylerine farklı miktarlarda WO₃ biriktirilmiştir. Elektrotların karakterizasyonu yapılarak, TiO₂

yüzeyindeki WO₃ miktarı elektrolit olarak kullanılan tuz derişimi, uygulanan gerilim ve ışık kaynağının 3-metilpiridin yükseltgenmesine etkisi ve ürün dağılımı/seçiciliği incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar: (i) WO₃ biriktirilmiş katalizör, biriktirilmemiş olana kıyasla 17 kat daha fazla B₃ vitamini verimi sağlamıştır, (ii) 3-metilpiridin katalizörsüz ortamda, sadece UVA veya görünür bölge ışığı altında fotolitik olarak tamamen mineralizasyona uğradığı ilk kez bu çalışmada gösterilmiştir, (iii) 3-metilpiridin görünür bölge ışığı altında tamamen mineralizasyona uğraması, katalizörün görünür bölge ışığı altında aktif olmadığını, aktivitenin molekülün yapısından dolayı fotolitik olarak gerçekleştiği belirlenmiştir, (iv) UVA ışığı altında fotoelektrokatalitik seçici yükseltgenme işlemle birlikte fotolitik mineralizasyon tepkimeleri yarışmalı ilerlemekte, seçicilikteki düşüş ise fotolitik işlemde kaynaklanmaktadır, (v) literatürdeki WO₃ veya WO₃ biriktirilmiş katalizörlerle tüm fotoelektrokatalitik işlemler görünür bölge veya güneş ışığında çalışılmışken, bu çalışmada UVA ışığı altında etkin sonuçlar elde edilmiştir, (vi) literatürdeki çalışmalarda WO₃ biriktirmeden sonra katalizör kalsine edilirken, bu çalışmada biriktirmeden sonra kalsine edilmeyenin daha iyi sonuç verdiği belirlenmiştir.

Sonuçta, bu tez çalışması ile biriktirilmemiş ve WO₃ biriktirilmiş nanotüp yapıları Ti/TiO₂ levhalarla etkin bir şekilde fotoelektrokatalitik olarak 3-metilpiridin bileşiminden B₃ vitamini bileşiminin sentezlenebileceği gösterilmiştir. Tepkime oldukça çevre dostudur. Kullanılan tuz derişimi çok düşük olup, tepkime oda sıcaklığı, ortam basıncında ve nötral pH'ta gerçekleştirilmiştir. Ayrıca çözücü su olup, yükseltgen ise atmosfer ile temasta olan reaktörün havadaki oksijeni alması veya sudan gerçekleşir. Katalizör elektrot yüzeyinde olduğundan, tekrar kullanılabilirliği yüksektir. Yine de endüstriyel boyutta kullanımı zordur. Kullanılan substrat derişimi düşüktür ve bir elektrokimyasal sistemin endüstri boyutunda tasarlanması pratik değildir. Ancak pilot sistemler geliştirilebilir. Ayrıca sürekli bir FEK sistemine B₃ vitaminine özgü bir membran tasarlanarak yerleştirilmesi ile de B₃ vitamininin oluştuğu ortamdan saf olarak alınmasını sağlayabilir. Seçici membran sistemleri, ürünün/ürünlerin kendilerinin aşırı yükseltgenmesini önleyerek seçici yükseltgenme için kullanılır.

6. KAYNAKLAR

- Amin V M, Olson N F, 1967, Spectrophotometric Determination of Hydrogen Peroxide in Milk, *Journal of Dairy Science*, 50, 461-464.
- Augugliaro V, El Nazer H H, Loddo V, Mele A, Palmisano G, Palmisano L, vd., 2010, Photocatalytic Oxidation of Glycerol in TiO₂ Water Suspensions, *Catalysis Today*, 151, 21–28.
- Augugliaro V, Camera-Roda G, Loddo V, Palmisano G, Palmisano L, Soria J, vd., 2015, Heterogeneous Photocatalysis and Photoelectrocatalysis: From Unselective Abatement of Noxious Species to Selective Production of High-Value Chemicals, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6, 1968-1981.
- Bai L, Li F, Wang Y, Li H, Jiang X, Sun L, 2016, Visible-Light-Driven Selective Oxidation of Benzyl Alcohol and Thioanisole by Molecular Ruthenium Catalyst Modified Hematite, *Chemical Communications*, 52, 9711–9714.
- Beamson G, Briggs D, 1992, High Resolution XPS of Organic Polymers, *The Scienta ESCA300 Database*, 1st edn, Wiley Interscience.
- Bera P, Seenivasan H, Rajam K S, William Grips V K, 2012, XRD, FESEM and XPS Studies on Heat Treated Co–W Electrodeposits, *Materials Letters*, 76, 103-105.
- Bettoni M, Rol C, Sebastiani G V, 2008, Photoelectrochemistry on TiO₂/Ti Anodes as A Tool to Increase the Knowledge About Some Photo-Oxidation Mechanisms in CH₃CN, *Journal of Physical Organic Chemistry*, 21, 219–224.
- Bhojane P, Shirage P M, 2022, Facile Preparation of Hexagonal WO₃ Nanopillars and Its Reduced Graphene Oxide Nanocomposites for High-Performance Supercapacitor, *Journal of Energy Storage*, 55, 105649.
- Bozell J J, Petersen G R, 2010, Technology Development for the Production of Biobased Products from Biorefinery Carbohydrates-The US Department of Energy's 'top 10' Revisited. *Green Chemistry*, 12, 539–554.
- Coleman K S, Bedel L J L, Osborn J A, 2000, Catalytic Oxidation of Alcohols to Aldehydes or Ketones Using Osmium-oxo Complexes with Sulfoxides or N-Methylmorpholine-N-Oxide as the Co-oxidant: A Comparative Study, *Comptes*

Rendus de l'Academie des Sciences Series IIC: Chemistry, 3, 765–769.

Chen Z, Xiong J, Cheng G, 2024, Recent Advances in Brookite Phase TiO₂-Based Photocatalysts Toward CO₂ Reduction, *Fuel*, 357, 129806.

Çetinkaya S, Khamidov G, Özcan L, Palmisano L, Yurdakal S, 2022, Selective Photoelectrocatalytic Oxidation of Glycerol by Nanotube, Nanobelt and Nanosponge Structured TiO₂ on Ti Plates, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 107210.

Çetinkaya S, Özcan L, Alagöz O, Palmisano L, Yurdakal S, 2023, Selective Photoelectrocatalytic Oxidation of 3-Methylpyridine to Vitamin B₃ by WO₃ Decorated Nanotube-Structured TiO₂, *Chemical Communications*, 59, 5741 – 5744.

Çetinkaya S, Özcan L, Palmisano L, Yurdakal S, 2024, Partial Photoelectrocatalytic Oxidation of 3-Methylpyridine in Green Conditions by Nanotube/Nanowire Ti/TiO₂ Plates Prepared in Aqueous, Glycerol, or Ethylene Glycol Medium, *ChemCatChem*, doi:10.1002/cctc.202400755.

Dao P, Du K, Liu G, Li G, Tayyib M, Wang K, 2024, Synthesis and Photocatalytic Properties of Silicon-Doped TiO₂ Nanotubes, *Materials Letters*, 354, 135322.

Davaslıoğlu İ Ç, Özdokur K V, Koçak S, Çırak Ç, Çağlar B, Çırak B B, vd., 2021, WO₃ Decorated TiO₂ Nanotube Array Electrode: Preparation, Characterization and Superior Photoelectrochemical Performance for Rhodamine B Dye Degradation, *Journal of Molecular Structure*, 1241, 130673.

Enache D I, Edwards J K, Landon P, Solsona-Espriu B, Carley A F, Herzing A A, vd., 2006, Solvent-Free Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes Using Au-Pd/TiO₂ Catalysts, *Science*, 311, 362-365.

Fujishima A, Honda K, 1972, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 238, 37-38.

Fujishima A, Rao T N, Tryk D A, 2000, Titanium Dioxide Photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1, 1-21.

- Gandini A, Silvestre A J, Neto C P, Sousa A F, Gomes M, 2009, The Furan Counterpart of Poly (Ethylene Terephthalate): An Alternative Material Based on Renewable Resources, *Journal of Polymer Science A*, 47, 295–298.
- Gao L, Qui Z, Gan W, Zhan X, Li J, Qiang T, 2016, Negative Oxygen Ions Production by Superamphiphobic and Antibacterial TiO₂/Cu₂O Composite Film Anchored on Wooden Substrates, *Scientific Reports*, 6, 26055–26064, doi:10.1038/srep26055.
- Gomes E L, de Freitas D A, Condotta R, Poço J G R, 2023, Direct Oxidation of 3- Picoline (3- Methyl- pyridine) to Nicotinic Acid with Pure HNO₃, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, doi:10.1007/s43153-023-00369-0.
- Gökdere B, Üzer A, Durmazel S, Erçağ E, Apak R, 2019, Titanium Dioxide Nanoparticles–Based Colorimetric Sensors for Determination of Hydrogen Peroxide and Triacetone Triperoxide (TATP), *Talanta*, 202, 402-410.
- Gu Z, An X, Liu R, Xiong L, Tang J, Hu C, vd., 2021, Interface-Modulated Nanojunction and Microfluidic Platform for Photoelectrocatalytic Chemicals Upgrading, *Applied Catalysis B: Environmental*, 282, 119541.
- Jo S, Im S, Weon S, Shin H, Lim J, 2023, Reduced TiO₂ Nanotube Arrays as Environmental Catalysts That Enable Advanced Oxidation Processes: A Mini Review, *Chemical Engineering Journal*, 477, 147031.
- 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.
- Konatu R T, Domingues D D, Escada A L A, Chaves J A M, Netipanyj M F D, Nakazato R Z, vd., 2021, Synthesis and Characterization of Self-Organized TiO₂ Nanotubes Grown on Ti-15Zr Alloy Surface to Enhance Cell Response, *Surfaces and Interfaces*, 26, 101439.
- 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.

- Kwon Y T, Yong Song K, In Lee W, Jin C G, Rag Do Y, 2000, Photocatalytic Behavior of WO_3 -Loaded TiO_2 in an Oxidation Reaction, *Journal of Catalysis*, 191, 192-199.
- Li C, Chen L, 2006, Organic Chemistry in Water, *Chemical Society Reviews*, 35, 68-82.
- Li L, Zhai L, Liu H, Li B, Li M, Wang B, 2021, A Novel H_2O_2 Photoelectrochemical Sensor Based on Ternary RGO/Ag- TiO_2 Nanotube Arrays Nanocomposite, *Electrochimica Acta*, 374, 137851.
- Lisicki D, Nowak K, Orlińska B, 2022, Methods to Produce Nicotinic Acid with Potential Industrial Applications, *Materials*, 15, 765.
- Liu D, Liu J -C, Cai W, Ma J, Yang H B, Xiao H, vd., 2019, Selective Photoelectrochemical Oxidation of Glycerol to High Value-Added Dihydroxyacetone, *Nature Communications*, 10, 1779.
- 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, 755–758.
- Martin A, Janke C, Kalevaru V N, 2010, Ammoxidation of 3-Picoline to Nicotinonitrile over VPO Catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 376, 13–18.
- Martins A S, Cordeiro-Junior P J M, Nuñez L, de Vasconcelos Lanza M R A, 2017, Simple Method for the Electrodeposition of WO_3 in TiO_2 Nanotubes: Influence of the Amount of Tungsten on Photoelectrocatalytic Activity, *Electrocatalysis*, 8, 115–121.
- Mahmoud Z H, AL-Bayati R A, Khadom A A, 2022, Modified Anatase Phase of TiO_2 by WO_3 Nanoparticles: Structural, Morphology and Spectral Evaluations, *Materials Today: Proceedings*, 61, 799-804.
- 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.

- Oh H J, Lee J H, Kim Y J, Suh S J, Lee J H, Chi C S, 2008, Synthesis of Effective Titania Nanotubes for Wastewater Purification, *Applied Catalysis B: Environmental*, 84, 142-147.
- 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.
- Oriol R, Sires I, Brillas E, Rodrigues De Andrade A, 2019, A Hybrid Photoelectrocatalytic/Photoelectro-Fenton Treatment of Indigo Carmine in Acidic Aqueous Solution Using TiO₂ Nanotube Arrays as Photoanode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 847, 113088.
- Ovchinnikova E V, Andrushkevich T V, Popova G Y A, Meshcheryakov V D, Chumachenko V A, 2009, Oxidation of β -Picoline to Nicotinic Acid over V₂O₅-TiO₂ Catalyst: Kinetic Studies and Reaction Mechanism, *Chemical Engineering Journal*, 154, 60–68.
- Özcan L, Yurdakal S, Augugliaro V, Loddo V, Palmas S, Palmisano G, vd., 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, 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.
- Özdokur K V, Koçak S, Ertaş F N, 2019, Nanostructures Metal-Metal Oxides and Their Electrocatalytic Applications, Chapter in *Advanced Coating Materials*, Ed, Li L, Yang Q, Wiley Interscience, ISBN: 9781119407560.
- Palmisano G, Yurdakal S, Augugliaro V, Loddo V, Palmisano L, 2007, 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.

- Palmas S, Da Pozzo A, Delogu F, Mascia M, Vacca A, Guisbiers G, 2012, Characterization of TiO₂ Nanotubes Obtained by Electrochemical Anodization in Organic Electrolytes, *Journal of Power Sources*, 204, 265-272.
- Pancielejko A, Mazierski P, Lisowski W, Zaleska-Medynska A, Łuczak J, 2019, Ordered TiO₂ nanotubes with improved photoactivity through self-organizing anodization with the addition of an ionic liquid: effects of the preparation conditions, *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 7, 15585-15596.
- Park J H, Park O O, Kim S, 2006, Photoelectrochemical Water Splitting at Titanium Dioxide Nanotubes Coated with Tungsten Trioxide, *Applied Physics Letters*, 89, Article 163106.
- Parrino F, Loddo V, Augugliaro V, Camera-Roda G, Palmisano G, Palmisano L, vd., 2019, Heterogeneous Photocatalysis: Guidelines on Experimental Setup, Catalyst Characterization, Interpretation and Assessment of Reactivity, *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 61, 163-213.
- Patterson A L, 1939, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Physical Review*, 56, 978–982.
- Paulose M, Shankar K, Varghese O K, Mor G K, Grimes C A, 2006, Application of Highly-Ordered TiO₂ Nanotube-Arrays in Heterojunction Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39, 2498.
- Prabhu S, Nithya A, Chandra Mohan S, Jothivenkatachalam K, 2014, Synthesis, Surface Acidity and Photocatalytic Activity of WO₃/TiO₂ Nanocomposites—an Overview, *Materials Science Forum*, 781, 63-78.
- Prabhu S, Cindrella L, Kwon O J, Mohanraju K, 2018, Photoelectrochemical and Photocatalytic Activity of TiO₂-WO₃ Heterostructures Boosted by Mutual Interaction, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 88, 10-19.
- Rosatella A A, Simeonov S P, Frade R F, Afonso C A, 2011, 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as A Building Block Platform: Biological Properties, Synthesis and Synthetic Applications, *Green Chemistry*, 13, 754-793.
- Roy P, Berger S, Schmuki P, 2011, TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications, *Angewandte Chemie International Edition*, 50, 2904-2939.

- Sánchez-García G, Da Silva E, Fernández-Domene R M, Cháfer A, González-Alfaro V, Solsona B, vd., 2023, TiO₂ Nanostructures Synthesized by Electrochemical Anodization in Green Protic Ionic Liquids for Photoelectrochemical Applications, *Ceramics International*, 49, 26900–26909.
- Sarina S, Waclawik E R, Zhu H, 2013, Photocatalysis on Supported Gold and Silver Nanoparticles Under Ultraviolet and Visible Light Irradiation, *Green Chemistry*, 15, 1814–1833.
- Scherrer P, 1918, *Göttinger Nachrichten Gesellschaft*, 2, 98-100.
- Serpone N, Pelizzetti E, (Eds.) 1989, *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*. Canada: Wiley.
- Sheldon R A, Arends I W C E, Ten Brink G, Dijkstra A, 2002, Green, Catalytic Oxidations of Alcohols, *Accounts of Chemical Research*, 35, 774-781.
- Spasiano D, Raspolini L, Satyro S, Mancini G, Pirozzi F, 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)/UV-Solar Photocatalytic System, *Chemical Engineering Journal*, 283, 1176-1186.
- Song Z, Matsushita T, Shishido T, Takehira K, 2003, Crystalline CrV_{1-x}P_xO₄ Catalysts for the Vapor-Phase Oxidation of 3-Picoline, *Journal of Catalysis*, 218, 32–41.
- Sun H, Dong B, Su G, Gao R, Liu W, Song L, vd., 2015, Modification of TiO₂ Nanotubes by WO₃ Species for Improving their Photocatalytic Activity, *Applied Surface Science*, 343, 181-187.
- Tang Y, Zhang Y, Yan N, Liu R, Rittmann B E, 2015, The Role of Electron Donors Generated From UV Photolysis for Accelerating Pyridine Biodegradation, *Biotechnology and Bioengineering*, 112, No. 9.
- Tang Y, Wu B, He H, Fu C, Wang J, Liu K, vd., 2019, Photoelectrochemical Driving and Simultaneous Synthesis of 3-Pyridinecarboxylic Acid and Hydrogen in WO₃ Photoanode-Based Cell, *Journal of The Electrochemical Society*, 166, H662.

- Tek B S, Yurdakal S, Özcan L, Augugliaro V, Loddo V, Palmisano G, 2015, N-Doped Anatase-Rutile Photocatalysts for Aromatic Aldehyde Synthesis Under UV and Solar Irradiation, *Science of Advanced Materials*, 7, 2306-2319.
- ten Brink G J, Arends I W C E, Sheldon R A, 2000, Green, Catalytic Oxidation of Alcohols in Water, *Science*, 287, 1636-1639.
- Tong X, Ma Y, Li Y, 2010, Biomass Into Chemicals: Conversion of Sugars to Furan Derivatives by Catalytic Processes, *Applied Catalysis A: General*, 385, 1-13.
- Wang T, Nolte M W, Shanks B H, 2014, Catalytic Dehydration of C₆ Carbohydrates for the Production of Hydroxymethylfurfural (HMF) as A Versatile Platform Chemical, *Green Chemistry*, 16, 548-572.
- Wang X, Sun M, Murugananthan M, Zhang Y, Zhang L, 2020, Electrochemically Self-Doped WO₃/TiO₂ Nanotubes for Photocatalytic Degradation of Volatile Organic Compounds, *Applied Catalysis B: Environmental*, 260, Article 118205.
- Warner J C, Cannon A S, Dye K M, 2004, Green Chemistry, Environmental Impact Assessment Review, 24, 775–799.
- Yoo H, Oh K, Nah Y C, Choi J, Lee K, 2018, Single-Step Anodization for the Formation of WO₃-Doped TiO₂ Nanotubes Toward Enhanced Electrochromic Performance, *ChemElectroChem*, 5, 3379-3382.
- 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.
- Yurdakal S, Çetinkaya S, Özcan L, Gök Ö, Palmisano L, 2021, Partial Photoelectrocatalytic Oxidation of 3-Pyridinemethanol by Pt, Au and Pd Loaded TiO₂ Nanotubes on Ti plate, *Catalysis Today*, 380, 248-258.
- Yurdakal S, Alagöz O, Özcan L, Palmisano L, 2023, Selective Photoelectrocatalytic Transformations of Organic Compounds, Palmisano L (Ed.), Yurdakal S (Ed.), *Photoelectrocatalysis Fundamentals and Applications* (361-420), Elsevier, 469 p., Amsterdam, Netherlands.

- Zeng Q, Li J, Bai J, Li X, Xia L, Zhou B, 2017, Preparation of Vertically Aligned WO₃ Nanoplate Array Films Based on Peroxotungstate Reduction Reaction and Their Excellent Photoelectrocatalytic Performance, *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 388-396.
- Zhao Z -G, Miyauchi M, 2008, Nanoporous-Walled Tungsten Oxide Nanotubes as Highly Active Visible-Light-Driven Photocatalysts, *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 7051-7055.
- Zhang Y, Chang L, Yan N, Tang Y, 2014, UV Photolysis for Accelerating Pyridine Biodegradation, *Environmental Science & Technology*, 48, 649–655.



Ti/TiO₂ Plates Prepared in Aqueous, Glycerol, or Ethylene Glycol Medium, ChemCatChem, doi:10.1002/cctc.202400755.

Soria J, Sanz J, Torralvo M J, Sobrados I, Garlisi C, Palmisano G, vd., 2017, The Effect of the Surface Disordered Layer on the Photoreactivity of Titania Nanoparticles, Applied Catalysis B: Environmental, 210, 306-319.

Torralvo M J, Sanz J, Sobrados I, Soria J, Garlisi C, Palmisano G, vd., 2018, Anatase Photocatalyst with Supported Low Crystalline TiO₂: The Influence of Amorphous Phase on the Activity, Applied Catalysis B: Environmental, 221, 140-151.

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.

Yurdakal S, Çetinkaya S, Augugliaro V, Palmisano G, Soria J, Sanz J, vd., 2020, Alkaline Treatment as A Means to Boost Activity of TiO₂ in Selective Photocatalytic Processes, Catalysis Science and Technology, 10, 5000-5012.

Yurdakal S, Çetinkaya S, Augugliaro V, Palmisano G, Sá J, Lewin E, vd., 2021, Selective Photocatalytic Oxidation of 3-Pyridinemethanol on Platinized Acid/Base Modified TiO₂, Catalysis Science & Technology, 11, 4549.

Yurdakal S, Çetinkaya S, Özcan L, Gök Ö, Palmisano L, 2021, Partial Photoelectrocatalytic Oxidation of 3-Pyridinemethanol by Pt, Au and Pd Loaded TiO₂ Nanotubes on Ti plate, Catalysis Today, 380, 248-258.

Ulusal Kongrelere Katılım:

Çetinkaya S, Yanar Ş Ö, Yurdakal S, Çevre Dostu Koşullarda Soy Metal Katkılı TiO₂'lerle Aromatik Alkollerin Seçici Yükseltgenmesi, 7. Ulusal Kimya Öğrenci Kongresi, 19-21 Mayıs 2016, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, Türkiye.

Yurdakal S, Yanar Ş Ö, Çetinkaya S, Alagöz O, Yalçın P, Özcan L, Çevre Dostu Koşullarda Pt Katkılı TiO₂'lerle Fotokatalitik Vitamin B₃ Sentezi, 6. Fiziksel Kimya Kongresi, Sayfa 89, 15-18 Mayıs 2017, Bülent Ecevit Üniversitesi, Zonguldak, Türkiye.

Yurdakal S, Çetinkaya S, Yanar Ş Ö, Augugliaro V, Garlisi C, Palmisano G, vd., Asit, Baz Muamelesi ve Pt Katkısı ile Etkinliği Arttırılmış TiO₂ Fotokatalizörleri ile Çevre Dostu Koşullarda Vitamin B₃ Sentezi, 29th National Chemistry Congress, 10-14 September 2017, Middle East Technical University, Ankara, Turkey.

Projeler ve Projelerde Yaptığı Görevler:

Tübitak Projeleri:

Farklı Nanoyapılı TiO₂ Fotoanotlarla Seçici Fotoelektrokatalitik Gliserol Yükseltgenmesi, TÜBİTAK Proje no: 119Z059, Projeye Katılma/Ayrılma Tarihleri: 20.12.2019-01.11.2020, Proje Başlangıç/Bitiş Tarihleri: 01.11.2019-01.11.2020, Bursiyer.

WO₃ ile Modifiye Edilmiş Nanotüp Yapılı Ti/TiO₂ Elektrotlar ile 3-Metilpiridinin UV, UV-Görünür ve Görünür Bölge Işınları Altında Seçici Fotoelektrokatalitik Yükseltgenmesi, TÜBİTAK Proje no: 221Z085, Projeye Katılma/Ayrılma Tarihleri: 19.01.2022-15.01.2023, Bursiyer.

BAP Projeleri:

HCl veya NaOH Muamelesi ile Aktivitesi Arttırılmış TiO₂ Fotokatalizörler ile Aromatik Alkollerin Çevre Dostu Koşullarda Yükseltgenmesi, 17.KARİYER.15, 07.04.2017-28.12.2018, Araştırmacı.

Farklı Asitler Varlığında ve Düşük Sıcaklıklarda Hazırlanan TiO₂ Nanoparçacıklar ile Seçici Fotokatalitik 3-Piridinmetanol Yükseltgenmesi, 18.KARİYER.295, 06.08.2018-06.08.2020, Araştırmacı.

Nanotüp Yapılı TiO₂'ler ile Gliserol ve 3-Piridinmetanolün Seçici Fotokatalitik Yükseltgenmesi, 20.FEN.BİL., 07. 17.03.2020-Şubat 2021, Araştırmacı.

Kullandığı ve Deneyim Sahibi Olduğu Analitik/Karakterizasyon Cihazları:

HPLC Cihazı: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi, Shimadzu HPLC (Prominence LC-20A model and SPD-M20A Photodiode Array Detector)

TOC Cihazı: Toplam Organik Karbon analiz cihazı, Shimadzu, TOC-LCPN model

UV-Vis Spektrofotometre Cihazı: Shimadzu UV-2101PC

FT-IR Spektrofotometre Cihazı: Perkin Elmer spectrum BX FT- R cihazı

TGA Cihazı: Shimadzu Equipment (model TG60H)

